



**Mariana Mendes
Gonçalves**

Estudo de novos materiais de mudança de fase
Study of new phase change materials



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2009

**Mariana Mendes
Gonçalves**

Estudo de novos materiais de mudança de fase
Study of new phase change materials

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica do Prof. João A. P. Coutinho, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha mãe e ao meu pai.

o júri

Presidente

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin

professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho

professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor António José do Nascimento Queimada

investigador auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor João A.P. Coutinho, pelo conhecimento transmitido, paciência e disponibilidade mesmo quando o tempo parecia escassear. Pela sua dedicação e paixão pela ciência, e pelo que conseguiu criar conjuntamente com a Professora Doutora Isabel Marrucho no grupo PATH, nutro-lhe uma grande admiração. Ao Professor Doutor J. J. Cruz Pinto, pelos ensinamentos transmitidos e todo o tempo dispensado no DSC.

“Science is organized knowledge. Wisdom is organized life.” I. Kant

Aos PATHs, a todos (e são muitos!), por tornarem todos os dias um sítio de trabalho num lugar onde queremos estar. Ao Machado pela passagem do testemunho, pela orientação inicial quando nada fazia sentido; à Jorge, pelos conhecimentos transmitidos, pelo apoio e amizade; ao Pedro, muito obrigada, por tudo... pela ajuda no trabalho pesado, pela paciência, pelos almoços e até pelas parvoíces; e à Fatima pelo carinho e pelos desabafos.

“Coming together is a beginning. Keeping together is progress. Working together is success.” H. Ford

A todos os meus amigos, aos jantares de 5^afeira, e aos espontâneos, dos pequeninos aos idosos, vocês tornaram cada dia mais divertido. Em especial às minhas meninas... Blossom, Bubbles, vocês foram as minhas rochas. Obrigada pelos chocolates, gomas, kinders, e todo o tipo de açúcar que nos manteve de pé nos momentos mais difíceis. Obrigada pelos sorrisos, pelos abraços, por serem vocês... Cada uma de nós faz as outras brilhar...

“Friendship doubles joys and cuts grief in half.” F. Bacon

A toda a minha família pelo apoio e encorajamento. Ao Marco pela paciência nos dias mais complicados, por teres vindo, por teres ficado e por estares... Ao Micky por me fazer rir a altas horas da madrugada. O maior agradecimento para os meus pais. Por me fazerem sentir especial, por acreditarem. À minha mãe pelos mimos, pela cumplicidade, por ser diferente mas igual a mim. Ao meu pai, pelo carinho e baboseiras, por continuar a ser a menina do papá. Quando crescer ainda quero ser como vocês...

“There is only one happiness in life, to love and be loved.” G. Sand

palavras-chave

FAMEs, biodiesel, n-parafinas, diagramas de fase, eutéticos, isolamento térmico

resumo

Um compósito de cortiça e parafinas, desenvolvido na UA, onde a cortiça estabiliza o líquido e minimiza os problemas com as variações de volume aquando da fusão foi estudado no isolamento térmico de um protótipo e comparado com materiais de isolamento convencionais como o poliestireno extrudido e a cortiça.

Na actualidade, a comunidade científica tem feito um grande esforço no desenvolvimento e optimização da produção de biodiesel, devido a necessidade emergente de redução da emissão de CO₂ e da dependência do petróleo. Além de ser um combustível renovável, o biocombustível pode também ser uma excelente fonte de esteres metílicos saturados, nomeadamente palmitato de metilo (C16) e estearato de metilo (C18), podendo estes compostos ter várias aplicações. A sua aplicação como materiais de mudança de fase (PCMs), como alternativa às parafinas, é uma das mais promissoras. Os PCMs são uma forma eficiente de armazenamento de energia. Têm sido largamente estudados para o armazenamento de calor latente. Na última década, aplicações no isolamento térmico de edifícios têm sido estudadas. Existem um elevado número de PCMs que fundem e cristalizam a diferentes e variadas temperaturas, tornando-os atractivos para uma grande variedade de aplicações. Por cristalização, é possível separar diferentes misturas de ésteres saturados do biodiesel devido aos seus pontos de fusão serem tão distintos. Neste trabalho o comportamento de fase de diferentes biodieseis é estudado a várias temperaturas abaixo do seu ponto de fusão. As fases sólida e líquida foram recolhidas e analisadas por GC-FID, e a fracção de fase sólida determinada. Esta informação torna-se útil na projecção de processos de separação de FAME saturados do biodiesel, e na redução do ponto de turvação. Biodieseis e sistemas binários de ésteres foram estudados por DSC.

keywords

FAMEs, biodiesel, n-paraffins, phase diagrams, eutectic, thermal insulation

abstract

A cork and paraffinic composite, developed in University of Aveiro, where the cork stabilizes the liquid and minimizes the problems with volume fluctuations when fusion occurs, was studied in the thermal insulation of a prototype and compared with conventional insulation materials like wallmate and cork.

There is nowadays, a great effort from the scientific community towards the development and optimization of biodiesel production, due to the emerging need of reduction of CO₂ emissions and dependency on fossil fuel. Besides being a renewable fuel, biodiesel can be also a great source for saturated methyl esters, mainly methyl palmitate (C16), methyl stearate (C18:0) that may have a wide range of applications. Their application as phase change materials (PCM), as alternative to paraffins, is one of the most promising ones.

PCMs are an effective way of storing thermal energy. They have been widely used in latent heat thermal storage systems for heat pumps, solar engineering, and spacecraft thermal control applications. In the past decade, heating and cooling applications for buildings have been investigated. There are large numbers of PCMs that melt and solidify at a wide range of temperatures, making them attractive in a number of applications.

Through crystallization it is possible to separate different mixtures of saturated esters from the biodiesel due to their distinctive melting points. In this work phase behaviour of four biodiesels produced in our laboratory and two acquired externally, were studied at several temperatures below their clouding point. The liquid and solid phase samples collected were analysed by GC-FID. Moreover, the content of the solid phase was also determined at each temperature. This information can be helpful in the design of separation processes to recover saturated FAME's from biodiesel and also reduce the cloud point of these fuels. Esters binary systems were studied through DSC, as well as the biodiesels.

Conteúdo

| | |
|---|------|
| Conteúdo..... | XV |
| Lista de Abreviaturas e Símbolos | XVII |
| Lista de Tabelas..... | XIX |
| Lista de Figuras | XXI |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Estudo da aplicação de PCMs parafínicos ao isolamento térmico..... | 9 |
| 2.1. Introdução | 11 |
| 2.2. Protótipos | 12 |
| 2.2.1. Cubo 1 - Wallmate..... | 14 |
| 2.2.2. Cubo 2 - Cortiça | 14 |
| 2.2.3. Cubo 3 - PCM compósito..... | 16 |
| 2.2.4. Estudo do desempenho do PCM compósito | 17 |
| 3. Desenvolvimento de novos PCMs | 29 |
| 3.1. Introdução | 31 |
| 3.2. Extração de ésteres do biodiesel..... | 33 |
| 3.2.1. Análise composicional do biodiesel..... | 35 |
| 3.2.2. DSC..... | 41 |
| 3.3. Diagramas de fase de esteres de ácidos gordos..... | 45 |
| 3.3.1. Palmitato de etilo + palmitato de metilo | 46 |
| 3.3.2. Palmitato de metilo + estearato de etilo | 48 |
| 4. Conclusões finais e trabalho futuro..... | 51 |
| 5. Referências | 55 |

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Letras gregas

| | |
|----------|--------------------------------------|
| α | fracção de fase sólida |
| Δ | variação entre uma mesma propriedade |

Letras latinas

| | |
|--------|--|
| CP | ponto de turvação |
| DSC | calorimetria diferencial de varrimento |
| FAME | éster metílico de ácidos gordos |
| GC-FID | cromatografia gasosa com detector por ionização de chama |
| H | entalpia |
| PCM | material de mudança de fase |
| RT | parafina de calor latente |
| SFAME | éster metílico saturado de ácidos gordos |
| T | temperatura |
| X | fracção molar |
| XPS | poliestireno extrudido |

Subscritos

| | |
|-----|----------------|
| f | fusão |
| i | componente i |

Sobrescritos

| | |
|----|-------------|
| BD | biodiesel |
| L | líquido |
| P | precipitado |
| S | sólido |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Comparação entre diferentes métodos de armazenamento de calor ^[9] | 5 |
| Tabela 2 - PCMs baseados em parafinas e ceras - RUBITHERM®. | 11 |
| Tabela 3 - Análise dos perfis de temperatura XPS / Cortiça + RT20 do dia 15-04-2008. ... | 18 |
| Tabela 4 - Análise dos perfis de temperatura XPS / Cortiça + RT20 do dia 10-05-2008. ... | 19 |
| Tabela 5 - Análise dos perfis de temperatura XPS / Cortiça + RT20 do dia 04-04-2008. ... | 20 |
| Tabela 6- Análise dos perfis de temperatura XPS / Cortiça + RT20 do dia 10-06-2008. | 21 |
| Tabela 7 - Análise dos perfis de temperatura Cortiça / Cortiça + RT20 do dia 03-11-2008. | 24 |
| Tabela 8 - Análise dos perfis de temperatura Cortiça / Cortiça + RT20 do dia 30-07-2008. | 25 |
| Tabela 9 - Análise dos perfis de temperatura Cortiça / Cortiça + RT20 do dia 04-10-2008. | 26 |
| Tabela 10 - Análise dos perfis de temperatura Cortiça / Cortiça + RT20 do dia 25-08-2008. | 27 |
| Tabela 11 - Ésteres metílicos presentes em maior quantidade no biodiesel e as suas propriedades. | 32 |
| Tabela 12 – CPs dos biodieseis estudados. | 34 |
| Tabela 13 - Sistemas binários..... | 45 |
| Tabela 14 - Valores das entalpias de fusão, temperaturas de fusão em aquecimento e arrefecimento e largura dos picos obtidos por DSC para o sistema palmitato de etilo + palmitato de metilo. | 46 |
| Tabela 15 - Valores das entalpias de fusão, temperaturas de fusão em aquecimento e arrefecimento e largura dos picos obtidos por DSC para o sistema palmitato de metilo + estearato de etilo. | 48 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Emissões de CO ₂ por sector na UE ^[4] | 3 |
| Figura 2 - Climatização de edifícios. | 4 |
| Figura 3 - Tipos de parede: Adobe/tijolo, betão, gesso (pladur). | 4 |
| Figura 4 - Modelo de uma parede de trombe testada. | 6 |
| Figura 5- Parede ligeira com microcápsulas de PCM integradas. | 7 |
| Figura 6 - PCMs parafínicos. | 12 |
| Figura 7 - Esquema e foto dos protótipos. | 12 |
| Figura 8 - Interior do cubo, posição dos termopares das faces. | 12 |
| Figura 9 - Localização dos protótipos. a) Imagem de satélite. b) Esquema do Departamento de Química. | 13 |
| Figura 10 – a) Placas de wallmate. b) Parede de cubo 1. | 14 |
| Figura 11 - Aplicações da cortiça como isolamento. | 15 |
| Figura 12 – a) Granulado de cortiça. b) Parede de cubo 2. | 15 |
| Figura 13 – a) Mistura do compósito. b) Parede do cubo 3. | 16 |
| Figura 14 - Gráfico comparação da amplitude térmica, temperatura máxima e temperatura mínima nos diferentes dias – XPS / Cortiça + RT20. | 17 |
| Figura 15 - Perfil de temperatura referente ao dia 15-04-2008. | 18 |
| Figura 16 - Perfil de temperatura referente ao dia 10-05-2008. | 19 |
| Figura 17 - Perfil de temperatura referente ao dia 04-04-2008. | 20 |
| Figura 18 - Perfil de temperatura referente ao dia 10-06-2008. | 21 |
| Figura 19 - Comparação do comportamento da mistura Cortiça + RT20 em relação ao XPS. | 22 |
| Figura 20 - Gráfico comparação da amplitude térmica, temperatura máxima e temperatura mínima nos diferentes dias - Cortiça / Cortiça + RT20. | 23 |
| Figura 21 - Perfil de temperatura referente ao dia 03-11-2008. | 24 |
| Figura 22 - Perfil de temperatura referente ao dia 30-07-2008. | 25 |
| Figura 23 - Perfil de temperatura referente ao dia 04-10-2008. | 26 |
| Figura 24 - Perfil de temperatura referente ao dia 25-08-2008. | 27 |

| | |
|--|----|
| Figura 25 - Comparação do comportamento da mistura Cortiça + RT20 em relação à Cortiça. | 28 |
| Figura 26 - Composição dos biodieseis..... | 33 |
| Figura 27 - Termograma do biodiesel da Prio. Obtenção do CP. | 34 |
| Figura 28 – Procedimento para a separação de fases no biodiesel a diferentes temperaturas. | 35 |
| Figura 29 – Prio. | 37 |
| Figura 30 – Iberol..... | 38 |
| Figura 31 – Jatropha. | 39 |
| Figura 32 – Soja..... | 40 |
| Figura 33 - Termogramas de DSC dos biodieseis. | 42 |
| Figura 34 - Descrição do método para calcular a fracção de fase sólida a partir da curva de DSC..... | 43 |
| Figura 35 - Comparação resultados dos obtidos para fracção de fase sólida a partir da curva de DSC e de GC..... | 44 |
| Figura 36 – Termogramas de aquecimento do sistema palmitato de etilo (1) + palmitato de metilo (2)..... | 46 |
| Figura 37- Gráfico das entalpias de fusão e das temperaturas de fusão obtidas por DSC para o sistema palmitato de etilo + palmitato de metilo em função da fracção molar. ... | 47 |
| Figura 38 - Termogramas de aquecimento do sistema palmitato de metilo (1) + estearato de etilo (2)..... | 48 |
| Figura 39 – Gráfico das entalpias de fusão e das temperaturas de fusão obtidas por DSC para o sistema palmitato de metilo + estearato de etilo em função da fracção molar..... | 49 |

1. Introdução

A energia é um bem escasso, e em Portugal cerca de 88% da energia consumida é importada. A eficiência com que a energia é utilizada é um importante factor de competitividade. Para além dos aspectos económicos, o impacto ambiental resultante desta ineficiência é também muito significativo ^[1]. Em Portugal em 2007, o peso do consumo energético dos principais sectores de actividade económica relativamente ao consumo final de energia, foi de 29,2% na indústria, 36,4% nos transportes, 17,1% no doméstico, 12,2% nos serviços e 5,1% nos outros sectores (onde se inclui a agricultura, pescas, construção e obras públicas) ^[2]. É necessária uma grande quantidade de energia para aquecer divisões no inverno e arrefecê-las no verão. Por norma, metade da energia utilizada numa casa comum é para a climatização desta, o que representa quase 9% da energia total consumida no país ^[3]. O aquecimento e arrefecimento de edifícios residenciais contribuem significativamente para o aumento do consumo de energia e para a emissão de CO₂ para a atmosfera (Figura 1).

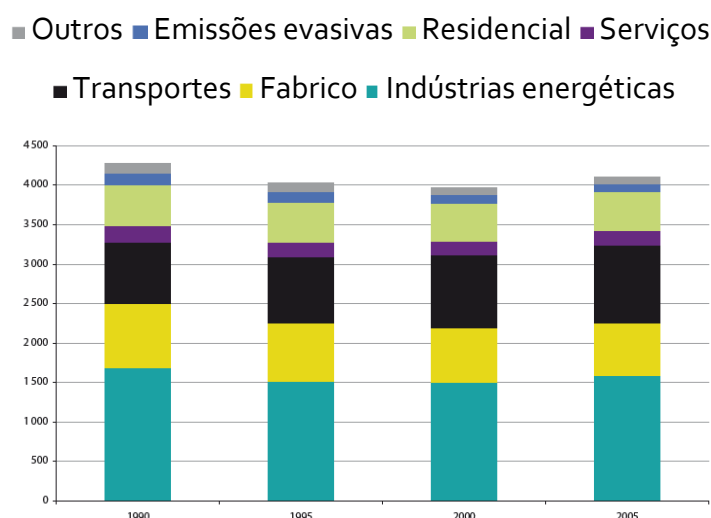


Figura 1 - Emissões de CO₂ por sector na UE ^[4].

Existem variadas formas para tentar reduzir os custos da climatização como a manutenção do equipamento, a utilização de termóstatos programáveis e calafetagem de janelas e portas, mas talvez a mais importante seja o isolamento dos edifícios pois a maior parte do calor entra e escapa-se pelo tecto e paredes de uma habitação. Um isolamento adequado é muito importante para reduzir essas as perdas de calor ^[5].

Numa tentativa de melhorar as características dos materiais de isolamento têm vindo a ser realizados vários estudos em todo o mundo a materiais com propriedades de armazenamento de energia, os materiais de mudança de fase (PCMs). Incorporando PCMs na estrutura e revestimento do edifício é possível manter temperaturas baixas durante o dia, e de noite, com o descida da temperatura exterior, aquecer o ambiente pois os PCMs dissipam o calor armazenado, reduzindo assim a necessidade de climatização.



Figura 2 - Climatização de edifícios.

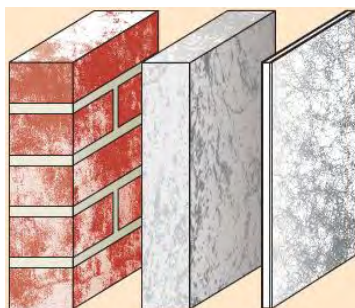


Figura 3 - Tipos de parede: Adobe/tijolo, betão, gesso (pladur).

Um dos principais problemas com os actuais materiais de construção ligeiros em comparação com as paredes de alvenaria ou adobe é a sua reduzida massa térmica (Figura 3). Casas construídas com estes materiais têm grandes flutuações de temperatura gerando grandes consumos energéticos para a sua climatização. Esta é a principal desvantagem do armazenamento sob a forma de calor sensível pois está dependente do volume, especialmente quando a variação de temperatura desejada é pequena. Calor latente é mais eficiente do que calor sensível devido à sua elevada

densidade de armazenamento com menor variação de temperatura ^[6]. A utilização de PCMs em edifícios poderá fazer aumentar a capacidade de armazenamento de energia térmica nos mesmos, de forma a manter, pelo maior tempo possível e com um custo aceitável, a temperatura na zona de conforto.

Os compostos de mudança de fase possuem um elevado calor de fusão e por essa razão são capazes de absorver uma grande quantidade de energia durante a sua fusão, e libertá-la durante a solidificação, isto numa gama de temperaturas bastante estreita. Estes materiais permitem assim absorver energia térmica num determinado momento sob a forma de calor latente, libertando-a posteriormente ^[7]. A transferência de energia térmica ocorre quando uma material muda de estado, de sólido para líquido ou de líquido para sólido. Ao contrário de materiais convencionais de armazenamento (armazenamento por calor sensível), os PCMs absorvem e libertam energia a uma temperatura constante, armazenando de 5 a 14 vezes mais calor por unidade de volume do que os materiais de armazenamento sensível como a água ou a pedra ^[8].

A Tabela 1 mostra a comparação entre o armazenamento sob a forma de calor sensível usando um leito de rocha e um tanque de água e o armazenamento sob a forma de calor latente utilizando compostos orgânicos e inorgânicos. A vantagem do calor latente sobre o calor sensível torna-se evidente por comparação do volume e massa necessários para o armazenamento uma determinada quantidade de calor. É também possível verificar que os compostos inorgânicos têm uma densidade e um calor latente mais elevados que os compostos orgânicos, no entanto é difícil manter o seu calor latente elevado pois estes vão perdendo a sua capacidade de armazenamento em cada ciclo de fusão ^[9].

Tabela 1 - Comparação entre diferentes métodos de armazenamento de calor ^[9].

| | Rocha | Água | PCM orgânico | PCM inorgânico |
|------------------------------------|-------|------|--------------|----------------|
| Densidade (kg/m ³) | 2240 | 1000 | 800 | 1600 |
| Calor latente (kg/m ³) | - | - | 152 | 368 |
| Massa de armazenamento relativa | 15 | 6 | 1,25 | 1 |
| Volume de armazenamento relativo | 11 | 4 | 2,5 | 1 |

Os PCMs para serem utilizados em sistemas de armazenamento de calor devem possuir determinadas propriedades térmicas, físicas, cinéticas, químicas e económicas ^[10] nomeadamente temperatura de mudança de fase adequada, elevado calor latente, boa transferência de calor, equilíbrio de fases favorável, elevada densidade, pequena variação de volume, baixa pressão de vapor, sem sobrearrefecimento, velocidade de cristalização suficiente, estável quimicamente, compatibilidade com materiais de construção, não tóxico, não inflamável, abundante e disponível ^[8].

Os PCMs foram utilizados pela primeira vez para o aquecimento de comboios britânicos. As primeiras aplicações de PCM descritas na literatura foram Telkes em 1975 e Lane em 1986 para aquecimento de edifícios ^[11, 12], Telkes em 1978 em paredes de *trombe* ^[13] e Bordeau em 1980 com colector solar ^[14].

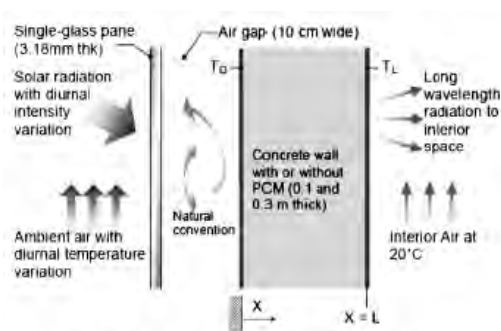


Figura 4 - Modelo de uma parede de trombe testada.

Vários autores propuseram a inclusão de PCMs em parede e chão de forma a funcionarem como reguladores de temperatura. Os PCMs têm sido utilizados em paredes de trombe (Figura 4). Para uma determinada quantidade de armazenamento de calor, a unidade de mudança de fase requer menos espaço que as paredes de água (*water walls*) ou paredes de *trombe* comuns e são significativamente mais leves. As placas

pré-fabricadas para construção são económicas e muito utilizadas numa grande variedade de aplicações, tornando-as apropriadas para a encapsulação de PCM. No entanto, os princípios do armazenamento por calor latente podem ser aplicados a qualquer material de construção. Os processos em que este PCM pode ser incorporado numa placa deste tipo quer por embebedimento do PCM líquido nos poros da placa posteriormente ao fabrico, quer por adição na fase húmida do fabrico, foram demonstradas com sucesso. A ideia de melhorar o conforto térmico dos edifícios, feitos com materiais de construção ligeiros, pela integração de PCMs na sua estrutura, tem vindo a ser investigada há várias décadas. A maioria dos estudos feitos aplicava macrocápsulas ou processos de imersão, ambos os casos apresentando inconvenientes,

não atingindo sucesso no mercado. A microencapsulação pode ser a chave pois soluciona muitos desses problemas (Figura 5) [8]. Para além, destas aplicações, têm sido testadas aplicações em persianas^[15], sistemas de aquecimentos de pavimentos^[16], placas em tectos^[17, 18], entre outras.

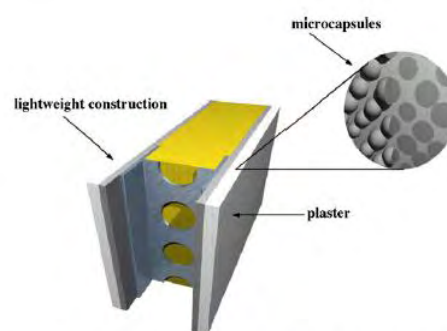


Figura 5- Parede leveira com microcápsulas de PCM integradas.

Foi desenvolvida na Universidade de Aveiro uma forma de imobilização do PCM em fase líquida, em que a celulose é modificada quimicamente, sendo os grupos hidroxil esterificados com ácidos gordos obtidos de óleos vegetais. Esta celulose forma compósitos estáveis com PCMs orgânicos como parafinas, estearatos e ácidos gordos. Os resultados preliminares indicam que estes compósitos podem atingir elevados conteúdos de PCMs mantendo a sua estrutura cristalina e a sua capacidade de armazenamento de calor latente, tendo este material sido objecto de uma patente [19].

Os PCMs podem ser divididos em três categorias: orgânicos, inorgânicos e eutéticos. Os materiais orgânicos são descritos como parafínicos e não parafínicos, como os ácidos gordos, ésteres metílicos, entre outros. São caracterizados por uma fusão congruente e por não serem corrosivos. Os compostos inorgânicos englobam a classe dos sais hidratados e dos metais. Caracterizam-se por possuírem elevado calor latente por unidade de massa e volume, são económicos, não são inflamáveis, mas podem decompor-se e sofrer sobrearrefecimento. Os eutéticos são misturas de dois ou mais componentes, que fundem e cristalizam congruentemente. Podem ser misturas de compostos orgânico-orgânico, inorgânico-inorgânico ou orgânico-inorgânico [8]. Entre eles, as misturas de hidrocarbonetos alquílicos lineares possibilitam o ajuste das suas propriedades térmicas. Através da mistura controlada destes compostos, é possível obter o ponto de fusão desejado para uma determinada aplicação. Para além disso, têm um elevado calor latente por unidade de massa, possuem uma boa estabilidade química e uma baixa pressão de vapor à temperatura ambiente, não são corrosivos, tóxicos ou

perigosos para a saúde, características essenciais para um composto de mudança de fase. Outras características importantes são a elevada condutividade térmica, baixo custo e a sua temperatura de fusão estar numa região operacional, apropriada à sua aplicação ^[20].

Neste trabalho pretende-se por um lado estudar o comportamento de um compósito de PCM parafínico simulando a sua aplicação no isolamento de uma habitação, e por outro lado estudar a possibilidade da utilização de ésteres metílicos extraídos do biodiesel como compostos de mudança de fase.

2. Estudo da aplicação de PCMs parafínicos ao isolamento térmico

2.1. Introdução

Dos muitos compostos que têm sido estudados como PCMs os mais utilizados comercialmente são os sais hidratados e as parafinas. Estes últimos compostos são comercializados, entre outras empresas, pela Rubitherm apresentando um grande variedade de produtos numa vasta gama de pontos de fusão como é mostrado na Tabela 2. Têm uma elevada capacidade de armazenamento de energia, sendo que a libertação dessa mesma energia ocorre a uma temperatura relativamente constante, tem um desempenho estável ao longo dos ciclos de mudança de fase, são inertes, ecologicamente inofensivos e não são tóxicos.

Tabela 2 - PCMs baseados em parafinas e ceras - RUBITHERM®.

| Produto | Ponto de fusão ¹ (°C) | Calor latente ² (kJ/kg) |
|---------|----------------------------------|------------------------------------|
| RT - 4 | - 3 | 165 |
| RT 2 | 6 | 214 |
| RT 5 | 7 | 156 |
| RT 6 | 8 | 174 |
| RT 20 | 22 | 130 |
| RT 27 | 28 | 179 |
| RT 31 | 31 | 168 |
| RT 35 | 35 | 157 |
| RT 42 | 43 | 174 |
| RT 52 | 52 | 167 |
| RT 54 | 55 | 179 |
| RT 58 | 59 | 181 |
| RT 65 | 64 | 173 |
| RT 80 | 79 | 175 |
| RT 100 | 99 | 168 |

¹ Ponto de fusão máximo na curva de fusão do DSC

² Variação da temperatura $\leq 15^{\circ}\text{C}$



Figura 6 - PCMs parafínicos.

2.2. Protótipos

De forma a melhor compreender o comportamento de um material composto de cortiça e parafina para isolamento térmico desenvolvido na Universidade de Aveiro, foram construídos dois protótipos em forma de cubo com 1 m^3 com paredes ocas de 30 mm onde foram colocados diferentes isolamentos. A estrutura de suporte dos cubos foi feita com madeira de pinho $1000 \times 30 \times 30 \text{ mm}$ (12 hastes), à qual foram associadas chapas zincadas de 2 mm com 1 m^2 , duas por face (Figura 7).

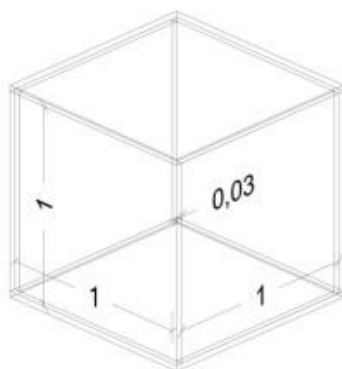


Figura 7 - Esquema e foto dos protótipos.

As temperaturas foram medidas recorrendo a termopares como se pode observar na Figura 8, três no interior de cada cubo (um próximo da face a noroeste, um da face a sudeste e meio do cubo) e dois para medir a temperatura no exterior.

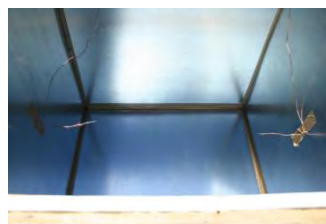


Figura 8 - Interior do cubo, posição dos termopares das faces.

Os protótipos foram colocados no terraço do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (ver Figura 9), de forma receberem o máximo de exposição solar ao longo do dia.

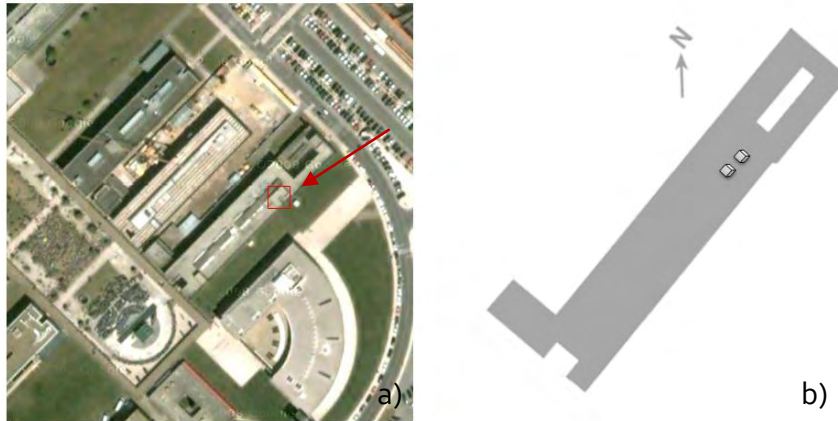


Figura 9 - Localização dos protótipos. a) Imagem de satélite. b) Esquema do Departamento de Química.

No cubo 1 foram utilizadas placas de poliestireno (wallmate). São placas de espuma de poliestireno extrudido, muito utilizadas no isolamento de edifícios.

Nas paredes do cubo 2 foi colocado granulado de cortiça, a cortiça é também conhecida por ser um bom isolante térmico.

No cubo 3 foi colocada o PCM compósito em estudo, desenvolvido na Universidade de Aveiro. Este é constituído por uma mistura de cortiça e RT20 numa proporção mássica de 1:0,8 em que a cortiça tem simultaneamente funções de estabilizador do PCM e de isolamento térmico, para além de matriz de suporte o PCM faz o armazenamento de energia. Neste caso a cortiça serviu como suporte para o PCM. O RT20 é um PCM constituído por uma mistura de parafinas com o ponto de fusão próximo de 20°C.

2.2.1. Cubo 1 - Wallmate

As placas wallmate são placas de espuma de poliestireno extrudido (XPS), muito utilizadas em edifícios que proporcionam isolamento térmico, apresentando um bom comportamento mecânico, rigidez e estabilidade e uma condutividade térmica de $0,035 \text{ W/mK}$ ^[21]. Têm também elevada resistência à humidade e à difusão do vapor de água, o que permite uma exposição sem que se degradem as suas propriedades térmicas ou mecânicas. Apresentam-se em placas rígidas de cor azul e forma rectangular com corte perimetral ^[22, 23].

Este material foi escolhido para comparação com o PCM compósito por ser muito utilizado na construção tornando possível observar com mais exactidão possíveis as vantagens na aplicação do compósito.

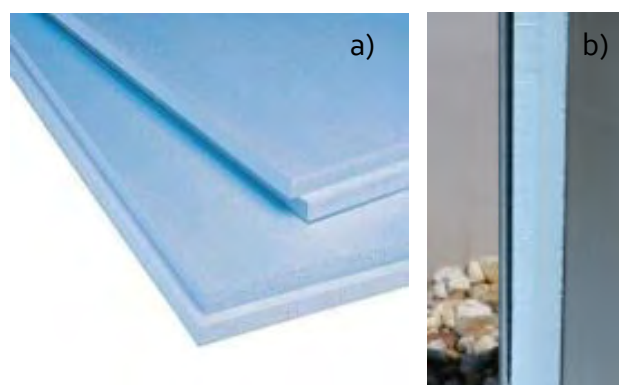


Figura 10 – a) Placas de wallmate. b) Parede de cubo 1.

2.2.2. Cubo 2 - Cortiça

A cortiça é um material natural, renovável que é utilizado há muitos séculos. A cortiça é retirada (descortiçamento) do *Quercus suber L.*, nome botânico do um carvalho que existe apenas em regiões específicas do mediterrâneo (Portugal, Espanha, sul de França, Itália, norte de África) e na China. A Europa detém aproximadamente 60% da área de produção total (florestas) e produz mais de 80% da cortiça mundial. Portugal é o maior produtor de cortiça, cerca de três quartos da produção ^[24].

Na actualidade é utilizado na construção de oleodutos, aeroportos, edifícios, adegas e na indústria da refrigeração, bem como em espaços de lazer ^[25].

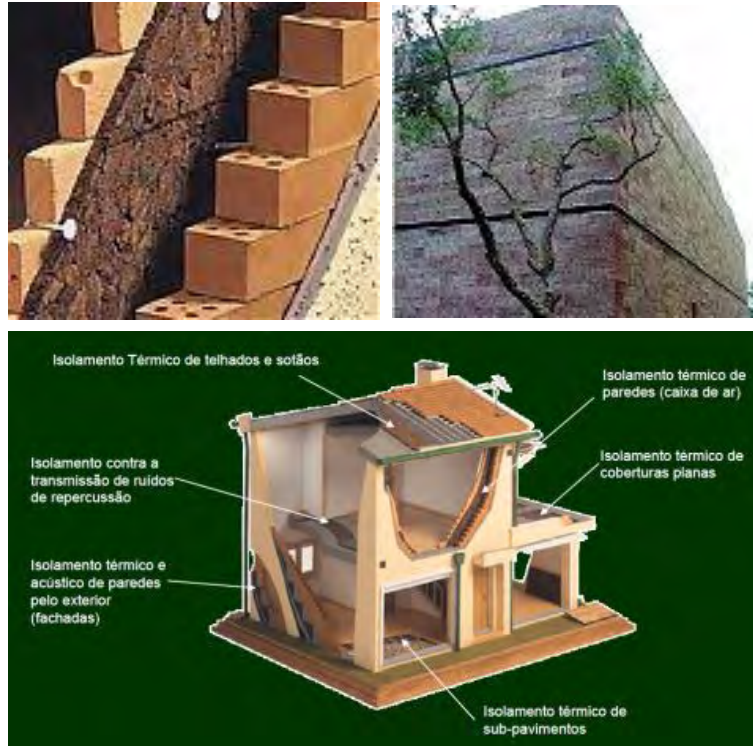


Figura 11 - Aplicações da cortiça como isolamento.



Figura 12 – a) Granulado de cortiça. b) Parede de cubo 2.

2.2.3. Cubo 3 - PCM compósito

A utilização de compósitos de granulado de cortiça e PCM permite estabilizar o PCM quando este se encontra no estado líquido e simultaneamente minimiza os problemas de variações de volume na fusão. Estes compósitos podem ter elevados conteúdos de PCMs mantendo a sua estrutura cristalina e a sua capacidade de armazenamento de calor latente. A escolha do granulado de cortiça como matriz do PCM deveu-se principalmente ao seu elevado grau de isolamento térmico, acústico e antivibrações, por ser uma matéria-prima renovável e totalmente reciclável e também devido ao nosso país ser um importante produtor. O granulado de cortiça utilizado foi o mesmo que foi utilizado para o cubo 2.

O RT20 pertence à família de parafinas de calor latente fornecidas pela Rubitherm®. Este PCM tem uma elevada capacidade de armazenamento de energia, não é tóxico, é reciclável e quimicamente estável.



Figura 13 – a) Mistura do compósito. b) Parede do cubo 3.

Para se observar a performance do PCM compósito ao pormenor, obtiveram-se resultados comparativos deste cubo com um cubo de granulado de cortiça. Desta forma é possível perceber a melhoria do efeito do PCM relativa à utilização exclusiva de cortiça.

2.2.4. Estudo do desempenho do PCM compósito

Durante vários meses foram obtidos perfis de temperatura de forma a ter informação relativa a dias com diferentes temperaturas e diferentes amplitudes térmicas. Dos perfis de temperatura obtidos ao longo de vários meses foram seleccionados os mais representativos.

2.2.4.1. Comparação do desempenho do PCM compósito com Poliestireno extrudido

Foram escolhidos dias com características diferentes como é possível verificar na Figura 14. Os dias 04-04-2008 e 10-06-2008 com temperaturas mais elevadas que os outros dois dias, e nos dias 15-04-2008 e 04-04-2008 a amplitude térmica é maior que nos outros.

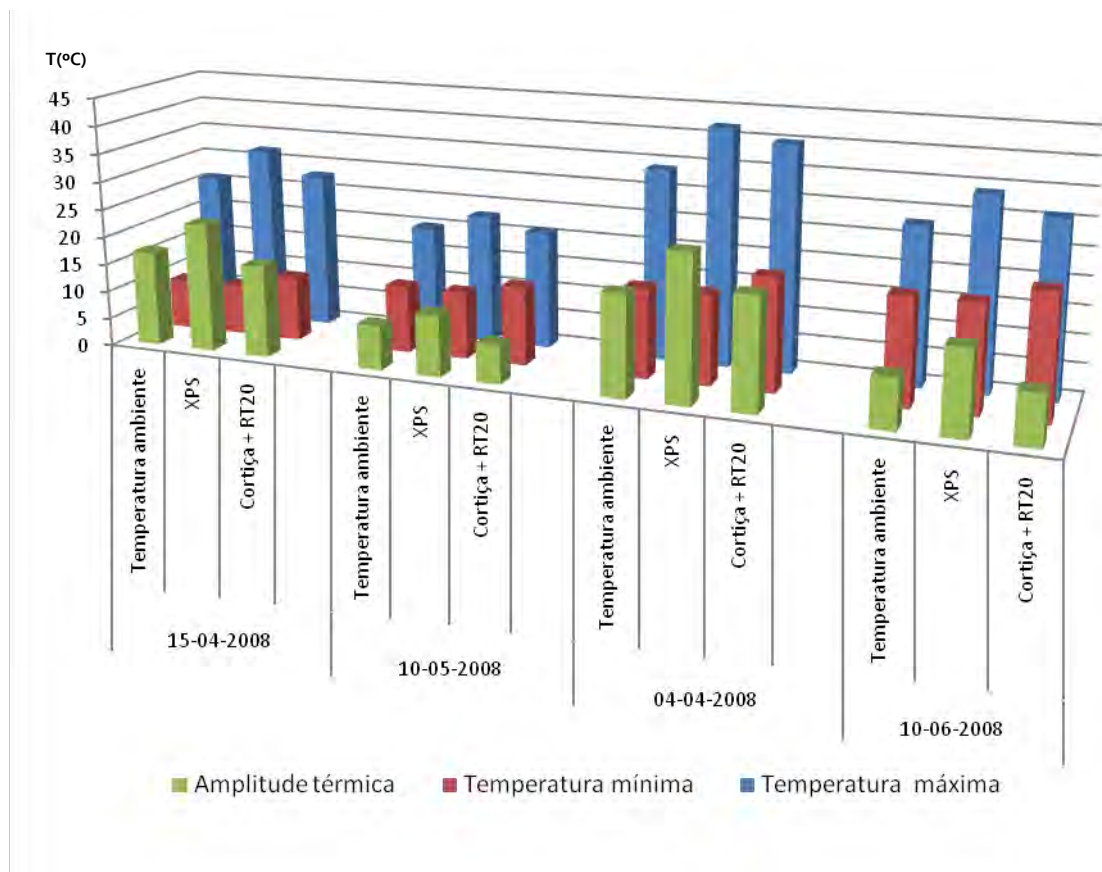


Figura 14 - Gráfico comparação da amplitude térmica, temperatura máxima e temperatura mínima nos diferentes dias – XPS / Cortiça + RT20.

O dia 15-04-2008 caracterizou-se por ser um dia com temperaturas baixas e amplitude térmica elevada. Neste dia podemos verificar que no cubo do compósito existe um atraso no atingir da temperatura mais elevada do dia em cerca de 2 horas e com 4°C abaixo relativamente ao cubo com XPS. Podemos também observar que após pôr-do-sol o cubo do compósito mantém a temperatura próxima dos 20°C durante mais tempo (5 horas), chegando mesmo a estar 7°C acima das temperaturas do cubo de XPS e da temperatura ambiente. A amplitude térmica do cubo 3 é próxima da amplitude térmica do dia, enquanto a amplitude térmica no cubo 1 é mais elevada.

Tabela 3 - Análise dos perfis de temperatura XPS / Cortiça + RT20 do dia 15-04-2008.

| | | Temperatura máxima | Temperatura mínima | Amplitude térmica |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 15-04-2008 | Temperatura ambiente | 26 | 9 | 17 |
| | XPS | 32 | 9 | 23 |
| | Cortiça + RT20 | 28 | 11,5 | 16,5 |

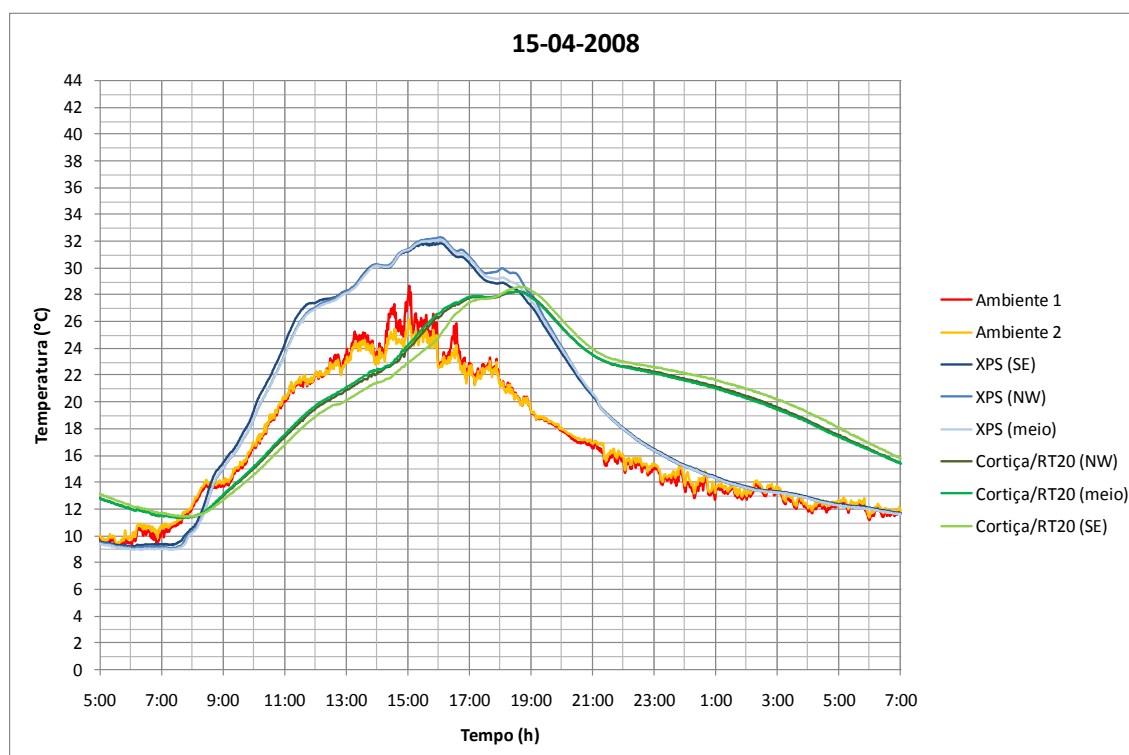


Figura 15 - Perfil de temperatura referente ao dia 15-04-2008.

O dia 10-05-2008 caracterizou-se por ser um dia com temperaturas e amplitude térmica baixas. Neste dia a temperatura máxima não ultrapassou os 20°C e podemos verificar que no cubo do compósito existe um atraso da temperatura máxima em cerca de 2 horas mas apenas 1°C abaixo relativamente ao cubo com XPS. Podemos também observar que as temperaturas nos cubos e no exterior são muito próximas embora se possa observar que no cubo do compósito a temperatura depois do pôr-do-sol se mantém ligeiramente mais elevada, aproximadamente 2,5°C acima das temperaturas do cubo de XPS e da temperatura ambiente. Também neste dia a amplitude térmica do cubo 3 é próxima da amplitude térmica do dia, enquanto a amplitude térmica no cubo 1 é um pouco mais elevada.

Tabela 4 - Análise dos perfis de temperatura XPS / Cortiça + RT20 do dia 10-05-2008.

| | | Temperatura máxima | Temperatura mínima | Amplitude térmica |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 10-05-2008 | Temperatura ambiente | 20 | 12 | 8 |
| | XPS | 23 | 12 | 11 |
| | Cortiça + RT20 | 21 | 14 | 7 |

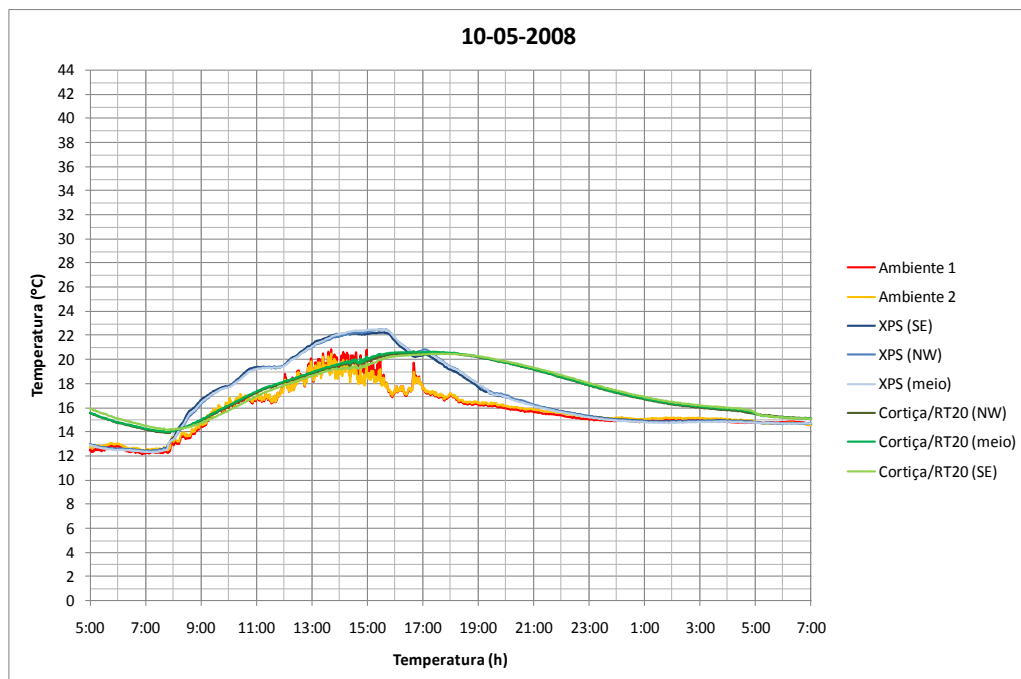


Figura 16 - Perfil de temperatura referente ao dia 10-05-2008.

O dia 04-04-2008 caracterizou-se por ser um dia com uma temperatura mínima próxima dos 20°C e amplitude térmica elevada. Neste dia podemos verificar que a temperatura máxima nos dois cubos é atingida praticamente à mesma hora embora a temperatura máxima no cubo do compósito seja 2°C abaixo da do cubo com XPS. Podemos também observar que por ter sido o dia com temperaturas bastante acima da temperatura de fusão do PCM existe uma descida brusca da temperatura nos dois cubos após o pôr-do-sol até próximo dos 20°C. Só nesta altura começamos a poder observar o efeito do PCM, durante 9 horas a temperatura mantém-se relativamente constante, chegando a estar 5°C acima das temperaturas do cubo de XPS e da temperatura ambiente. Como se verificou nos dias anteriores a amplitude térmica do cubo 3 é próxima da amplitude térmica do dia, enquanto a amplitude térmica no cubo 1 é mais elevada.

Tabela 5 - Análise dos perfis de temperatura XPS / Cortiça + RT20 do dia 04-04-2008.

| | | Temperatura máxima | Temperatura mínima | Amplitude térmica |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 04-04-2008 | Temperatura ambiente | 34 | 16 | 18 |
| | XPS | 42 | 16 | 26 |
| | Cortiça + RT20 | 40 | 20 | 20 |

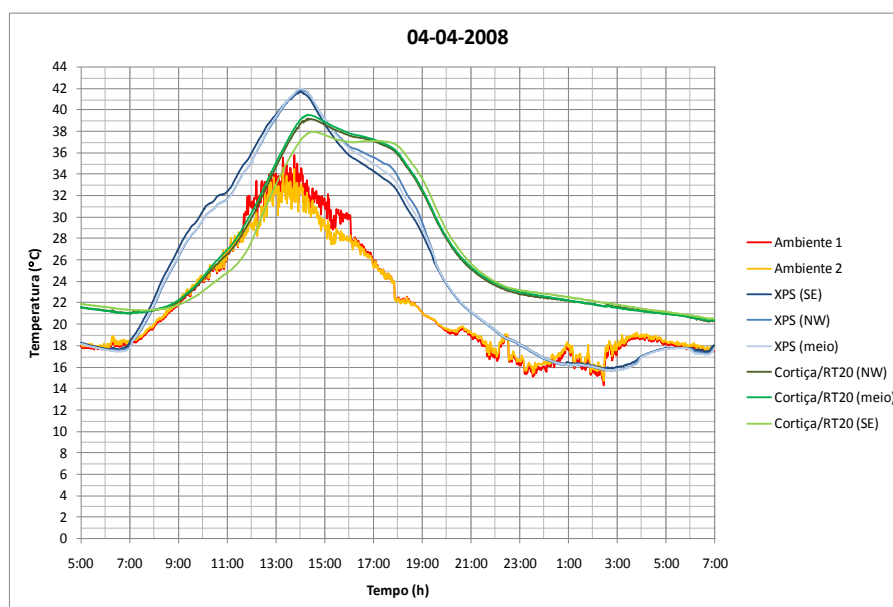


Figura 17 - Perfil de temperatura referente ao dia 04-04-2008.

O dia 10-06-2008 caracterizou-se por ser um dia com temperaturas acima dos 20°C e baixa amplitude térmica. Neste dia a maior diferença que podemos observar é que o cubo do compósito demora mais tempo a atingir a temperatura máxima do dia, cerca de 1 hora e sendo este valor 2°C abaixo do valor do cubo com XPS. No resto do dia as temperaturas são muito próximas para todos os casos, devido à temperatura estar sempre acima da temperatura de fusão do PCM, logo este nunca chega a cristalizar. Também neste caso, amplitude térmica do cubo 3 é praticamente igual da amplitude térmica do dia, enquanto a amplitude térmica no cubo 1 é mais elevada.

Tabela 6- Análise dos perfis de temperatura XPS / Cortiça + RT20 do dia 10-06-2008.

| | | Temperatura máxima | Temperatura mínima | Amplitude térmica |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 10-06-2008 | Temperatura ambiente | 28 | 19 | 9 |
| | XPS | 34 | 19 | 15 |
| | Cortiça + RT20 | 31 | 22 | 9 |

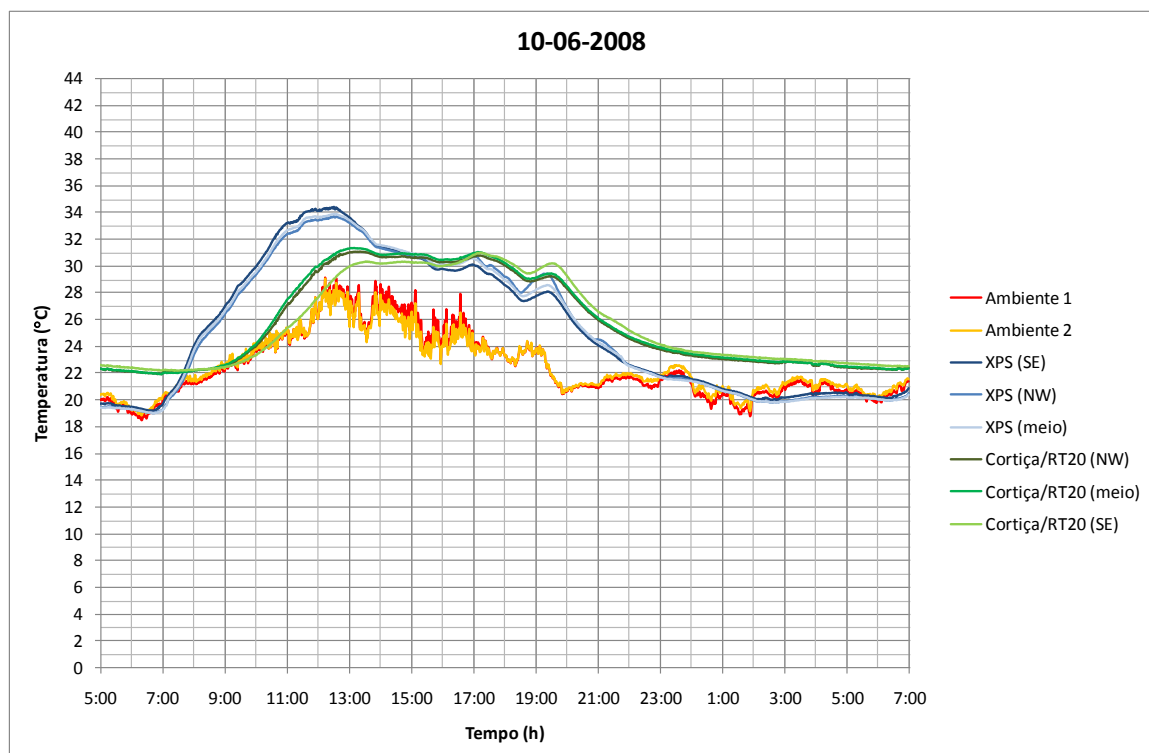


Figura 18 - Perfil de temperatura referente ao dia 10-06-2008.

Verificamos que o PCM compósito é melhor isolante que o poliestireno pois diminui a temperatura máxima, atrasa o pico de calor e ao longo do dia mantém a temperatura no interior do cubo na zona de conforto enquanto o cubo revestido com poliestireno rapidamente atinge a temperatura ambiente depois de o sol se pôr.

Podemos observar que perto dos 20°C a temperatura da mistura se mantém praticamente constante, isto deve-se ao facto de o PCM estar a voltar ao estado sólido, o calor latente armazenado está a ser libertado.

A temperatura dentro de qualquer um dos cubos é superior a temperatura exterior devido ao efeito da radiação.

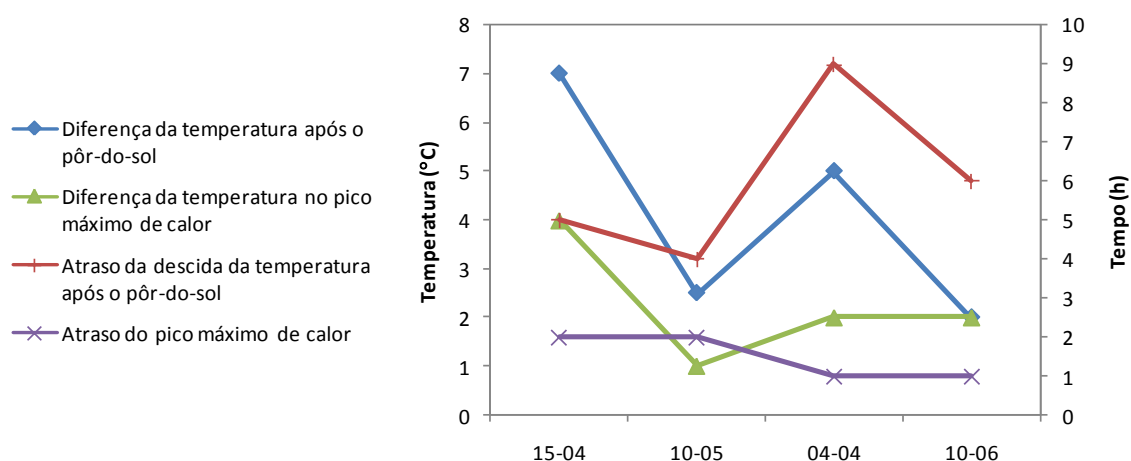


Figura 19 - Comparação do comportamento da mistura Cortiça + RT20 em relação ao XPS.

Comparando o comportamento do PCM com o Wallmate (XPS) (Figura 19) observa-se que para os dias mais quentes há um maior atraso na descida da temperatura após o sol se pôr, logo a habitação fica durante mais horas na zona de temperaturas de conforto. Isto deve-se ao facto de todas as parafinas se terem fundido permitindo assim um maior armazenamento de energia. Nos dias de elevada amplitude térmica podemos observar que o compósito mantém o protótipo a uma temperatura significativamente mais elevada que o XPS após o pôr-do-sol.

O bom desempenho apresentado na Figura 16 em que a temperatura é sempre inferior a 20 °C não se deve ao PCM mas apenas à cortiça. Por esta razão no capítulo

2.2.4.2 é estudado o desempenho do PCM compósito em comparação com o granulado de cortiça.

2.2.4.2. Comparação do desempenho do PCM compósito com granulado de cortiça

Foram escolhidos como exemplo dias com características bastante diferentes como é possível verificar na Figura 20. Os dias 30-07-2008 e 25-08-2008 com temperaturas mais elevadas que os outros dois dias, e nos dias 30-07-2008 e 04-10-2008 a amplitude térmica é maior que nos outros.

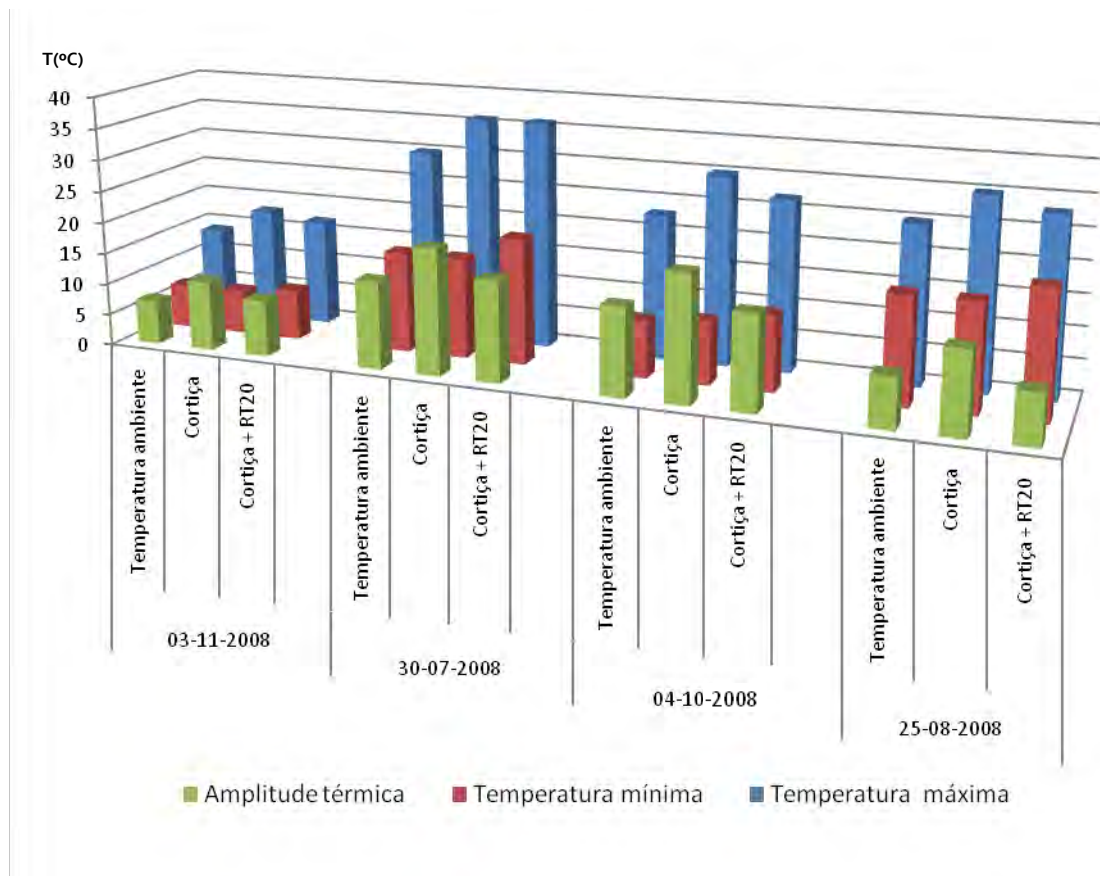


Figura 20 - Gráfico comparação da amplitude térmica, temperatura máxima e temperatura mínima nos diferentes dias - Cortiça / Cortiça + RT20.

Tal como o dia 10-05-2008, o dia 03-11-2008 caracterizou-se por ser um dia com temperaturas e amplitude térmica baixas, e também aqui não se observaram temperaturas acima dos 20°C. Podemos agora verificar que o efeito visto no gráfico do dia 10 se devia a à cortiça e não ao PCM. A única diferença significativa entre os dois perfis está na temperatura máxima pois perto dos 20°C deve ocorrer a fusão de algumas parafinas de menor peso. As amplitudes térmicas são próximas devido a não haver grande variação da temperatura e estarmos numa zona abaixo da temperatura de fusão do RT20.

Tabela 7 - Análise dos perfis de temperatura Cortiça / Cortiça + RT20 do dia 03-11-2008.

| | | Temperatura máxima | Temperatura mínima | Amplitude térmica |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 03-11-2008 | Temperatura ambiente | 14 | 7 | 7 |
| | Cortiça | 18 | 7 | 11 |
| | Cortiça + RT20 | 17 | 8 | 9 |

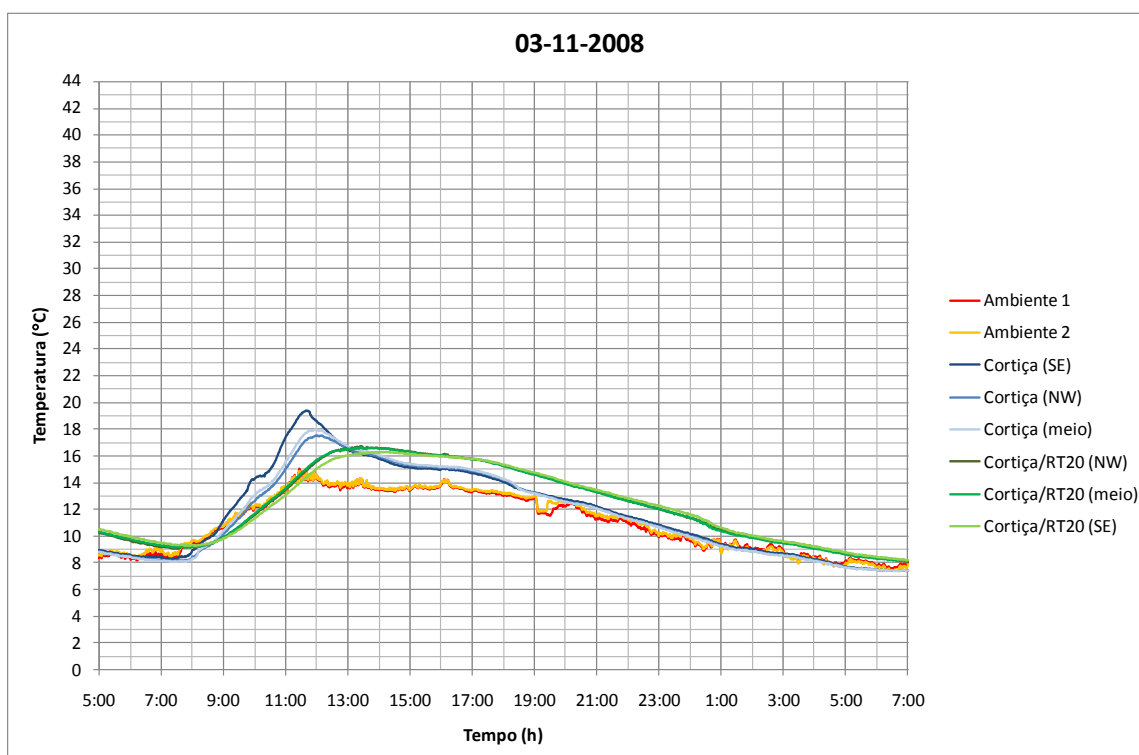


Figura 21 - Perfil de temperatura referente ao dia 03-11-2008.

O dia 30-07-2008 caracterizou-se por ser um dia com uma temperatura mínima próxima dos 20°C e amplitude térmica elevada. Neste dia podemos verificar que a temperatura máxima nos dois cubos é atingida praticamente à mesma hora embora a temperatura máxima no cubo do compósito seja 2°C abaixo da do cubo com cortiça. Podemos também observar que por ter sido o dia com temperaturas bastante acima da temperatura de fusão do PCM existe uma descida brusca da temperatura nos dois cubos após o pôr-do-sol até próximo dos 20°C. Só nesta altura começamos a poder observar o efeito do PCM, durante 9 horas a temperatura mantém-se relativamente constante, chegando a estar 5°C acima das temperaturas do cubo de cortiça e da temperatura ambiente. Como se verificou nos dias anteriores a amplitude térmica do cubo 3 é próxima da amplitude térmica do dia, enquanto a amplitude térmica no cubo 2 é mais elevada.

Tabela 8 - Análise dos perfis de temperatura Cortiça / Cortiça + RT20 do dia 30-07-2008.

| | | Temperatura máxima | Temperatura mínima | Amplitude térmica |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 30-07-2008 | Temperatura ambiente | 30 | 16 | 14 |
| | Cortiça | 36 | 16 | 20 |
| | Cortiça + RT20 | 36 | 20 | 16 |

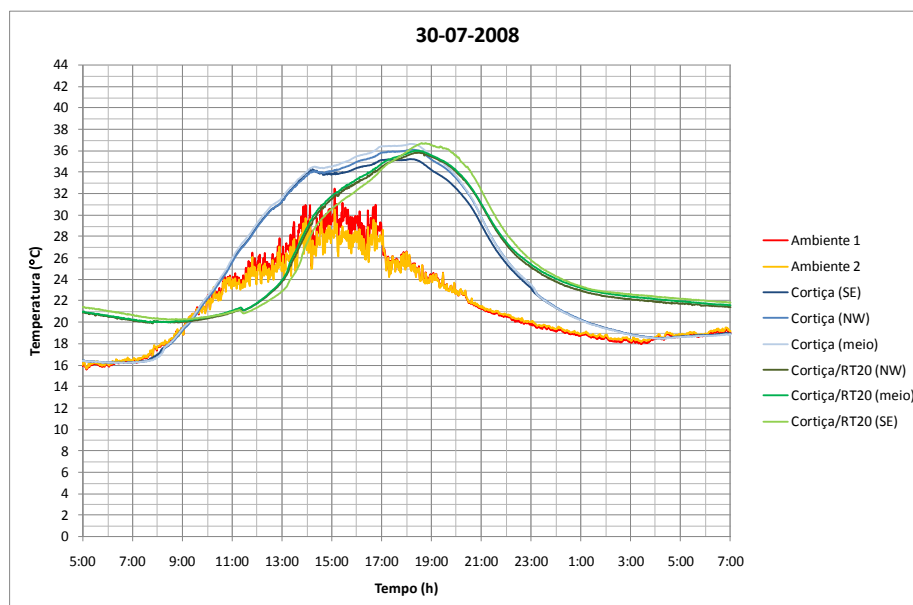


Figura 22 - Perfil de temperatura referente ao dia 30-07-2008.

O dia 04-10-2008 caracterizou-se por ser um dia com temperaturas baixas e amplitude térmica elevada. Neste dia podemos verificar que no cubo do compósito existe um atraso no atingir da temperatura mais elevada do dia em cerca de 5 horas e com 3°C abaixo relativamente ao cubo com cortiça. Podemos também observar que após pôr-do-sol o cubo do compósito mantém a temperatura próxima dos 20°C durante mais tempo (6 horas), chegando mesmo a estar 6°C acima das temperaturas do cubo de cortiça e da temperatura ambiente. A amplitude térmica do cubo 3 é bastante próxima da amplitude térmica do dia, enquanto a amplitude térmica no cubo 2 é mais elevada.

Tabela 9 - Análise dos perfis de temperatura Cortiça / Cortiça + RT20 do dia 04-10-2008.

| | | Temperatura máxima | Temperatura mínima | Amplitude térmica |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 04-10-2008 | Temperatura ambiente | 23 | 9 | 14 |
| | Cortiça | 30 | 10 | 20 |
| | Cortiça + RT20 | 27 | 12 | 15 |

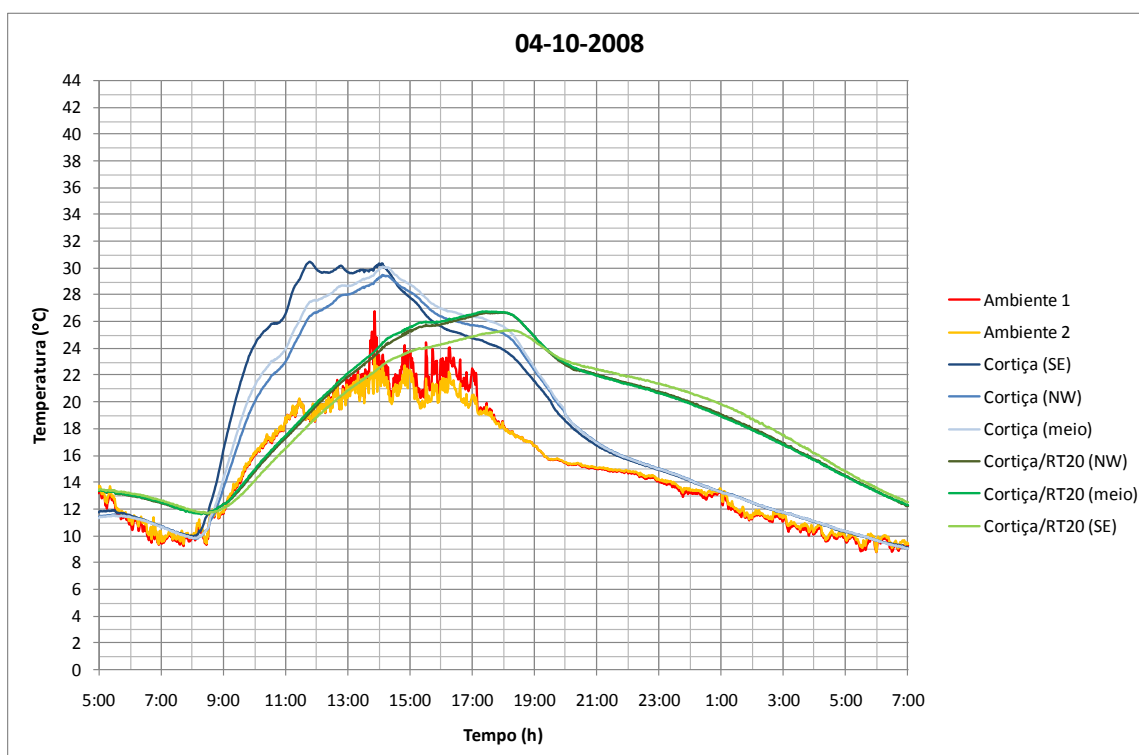


Figura 23 - Perfil de temperatura referente ao dia 04-10-2008.

O dia 25-08-2008 caracterizou-se por ser um dia com temperaturas próximas dos 20°C e baixa amplitude térmica. Neste dia observa-se que no cubo do compósito existe um atraso no atingir da temperatura mais elevada do dia em cerca de 4 horas e com 2°C abaixo relativamente ao cubo com cortiça. Podemos também observar que após pôr-do-sol o cubo do compósito mantém a temperatura próxima dos 20°C durante mais tempo (8 horas), chegando mesmo a estar 4°C acima das temperaturas do cubo de cortiça e da temperatura ambiente. A amplitude térmica do cubo 3 é igual da amplitude térmica do dia, enquanto a amplitude térmica no cubo 2 é mais elevada.

Tabela 10 - Análise dos perfis de temperatura Cortiça / Cortiça + RT20 do dia 25-08-2008.

| | | Temperatura máxima | Temperatura mínima | Amplitude térmica |
|------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 25-08-2008 | Temperatura ambiente | 25 | 17 | 8 |
| | Cortiça | 30 | 17 | 13 |
| | Cortiça + RT20 | 28 | 20 | 8 |

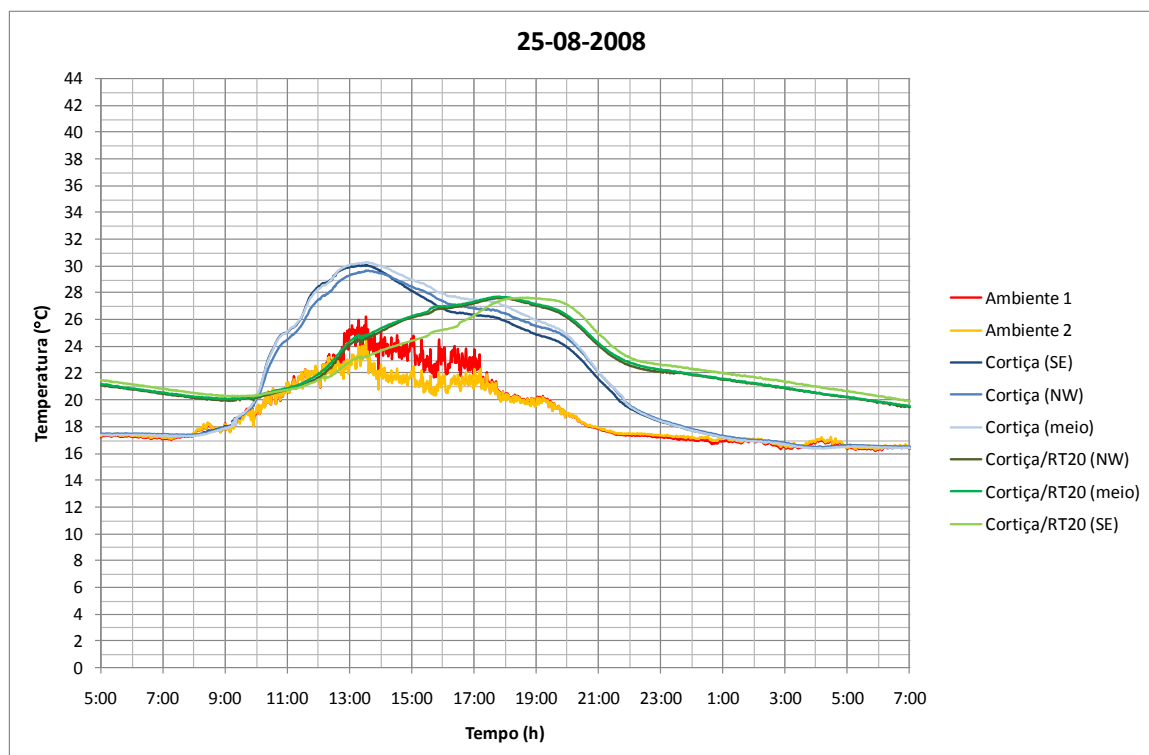


Figura 24 - Perfil de temperatura referente ao dia 25-08-2008.

Verificamos que o PCM compósito é melhor isolante que a cortiça pois diminui a temperatura máxima, atrasa o pico de calor e ao longo do dia mantém a temperatura no interior do cubo na zona de conforto enquanto o cubo revestido com cortiça rapidamente atinge a temperatura ambiente depois de o sol se pôr. Este comportamento é semelhante ao observado no cubo de XPS, embora a cortiça pareça ser melhor isolante que o XPS.

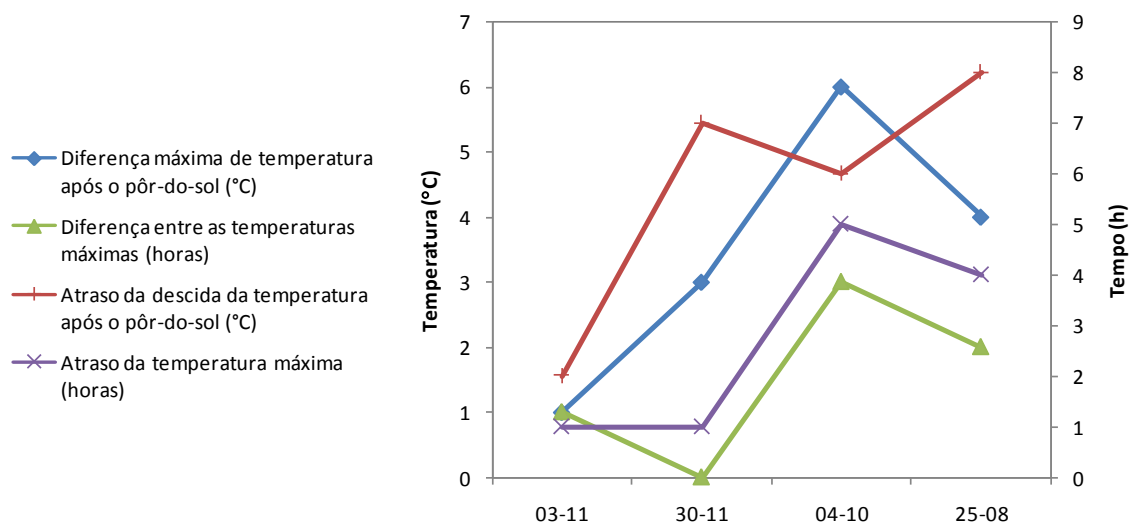


Figura 25 - Comparação do comportamento da mistura Cortiça + RT20 em relação à Cortiça.

Comparando o cubo isolado com PCM compósito com o cubo isolado apenas com cortiça (Figura 25) observa-se que também para este caso nos dias mais quentes há um maior atraso na descida da temperatura após o sol se pôr, mantendo a habitação durante mais tempo na zona de temperaturas de conforto. A cortiça aparenta ser melhor isolante térmico que o wallmate. As diferenças observadas nesta comparação apenas se devem ao efeito do PCM.

É possível concluir inequivocamente que o PCM compósito tem um efeito muito favorável na redução das amplitudes térmicas, observa-se que quando há temperaturas acima de 20 °C estas são equivalentes às amplitudes da temperatura ambiente e cerca de 5 °C inferiores às observadas no cubo de cortiça sem PCM.

3. Desenvolvimento de novos PCMs

3.1. Introdução

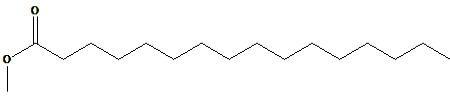
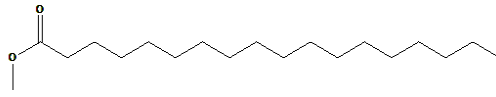
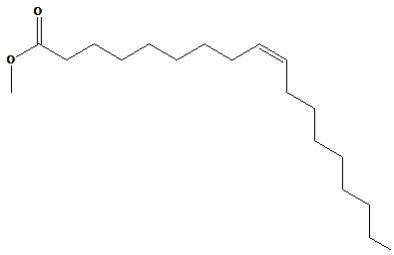
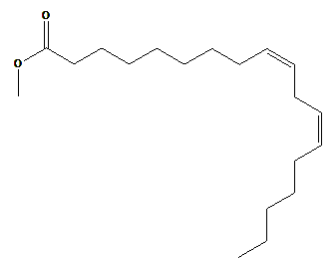
Hoje em dia está a haver um grande esforço para o desenvolvimento e optimização da produção do biodiesel, devido à necessidade emergente de redução das emissões de CO₂ e da dependência do petróleo. Para além de ser um combustível renovável, o biodiesel pode ser uma fonte de ésteres metílicos de ácidos gordos saturados (SFAME), nomeadamente palmitato de metilo (C16:0) e estearato de metilo (C18:0) apresentados na Tabela 11. Estes ésteres metílicos saturados surgem como uma potencial alternativa aos PCMs parafínicos devido ao seu baixo custo e a serem provenientes de fontes renováveis.

Através da cristalização, devido aos seus distintos pontos de fusão, é possível separar do biodiesel diferentes misturas de ésteres saturados.

Apesar das inúmeras vantagens do biodiesel, a sua viabilidade comercial pode comprometida devido ao desempenho a baixas temperaturas, particularmente em regiões climáticas de temperaturas baixas. Em climas frios, com temperatura ambiente próxima de 0 °C, aumenta a ocorrência de problemas de desempenho dos motores. Quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres de gordos saturados que podem provocar obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção ^[26].

O ponto de turvação (cloud point, CP) é a temperatura a que os primeiros cristais se começam a formar. Estes cristais crescem à medida que a temperatura diminui, criando uma rede cristalina que vai gelificando o biodiesel ^[26]. Ao extrair os ésteres mais pesados diminui-se o ponto de turvação do biodiesel, minimizando assim este problema através de um processo conhecido por "winterization" ^[27].

Tabela 11 - Ésteres metílicos presentes em maior quantidade no biodiesel e as suas propriedades.

| | Composto | Fórmula | Peso Molecular | T _f (°C) | Estrutura química |
|-------------|--------------------------------|--|----------------|---------------------|---|
| Saturados | Palmitato de metilo (C16:0) | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 270,4507 | 30,5 |  |
| | Estearato de metilo (C18:0) | C ₁₉ H ₃₈ O ₂ | 298,5038 | 39,1 |  |
| Insaturados | Oleato de metilo (C18:1) | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ | 296.4879 | -20,0 |  |
| | Linoleato de metilo (C18:2) | C ₁₉ H ₃₄ O ₂ | 294.4721 | -35,0 |  |

3.2. Extração de ésteres do biodiesel

Neste trabalho, foi estudado o comportamento de quatro biodieseis produzidos no nosso laboratório e dois adquiridos externamente, a diferentes temperaturas abaixo do seu ponto de turvação. A composição de cada um destes biodieseis está representada na Figura 26.

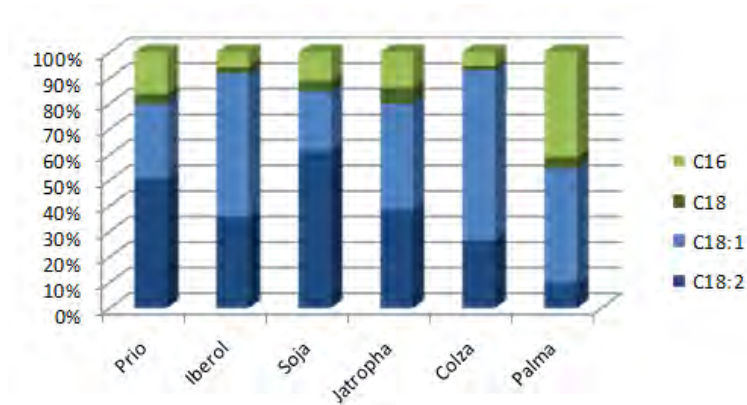


Figura 26 - Composição dos biodieseis.

A determinação dos pontos de turvação foi feita a partir da observação visual das amostras em frascos de vidro num banho termostatzado em agitação, onde se foi diminuindo a temperatura ate se detectar a formação de cristais. Este método tem algumas desvantagens no que se refere as velocidades de arrefecimento, medições de temperatura e à subjectividade do juízo do operador em relação à turvação.

O CP pode também ser obtido através da análise dos termogramas de DSC nos biodieseis. Através do valor de *onset*, ponto de intercepção entre as tangentes ao pico e à linha de base (Figura 27).

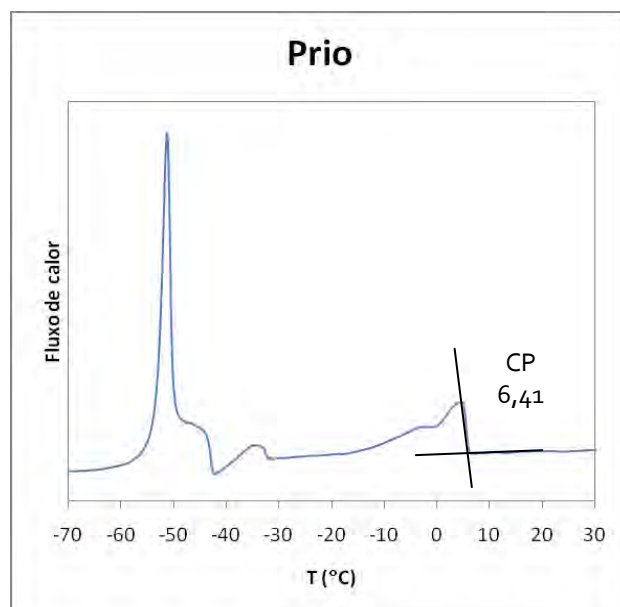


Figura 27 - Termograma do biodiesel da Prio. Obtenção do CP.

Tabela 12 – CPs dos biodieseis estudados.

| Designação | CP (°C) | |
|------------|---------|-------|
| | visual | DSC |
| Prio | 1,4 | 6,41 |
| Iberol | -2,25 | -2,58 |
| Jatropha | 11,43 | 2,16 |
| Soja | 7,2 | 1,93 |
| Palma | 18,46 | 16,41 |
| Colza | -6,26 | -8,5 |

Comparando os resultados dos dois métodos observamos que para alguns biodieseis existe uma diferença significativa entre o valor visual e o valor obtido por DSC. Considerando, como foi já referido atrás, que o método visual está associado de muitos erros, o valor obtido por DSC será de maior confiança. Os valores de CP neste estudo permitem-nos determinar a gama de temperaturas a estudar para cada biodiesel.

3.2.1. Análise composicional do biodiesel

Para analisar a composição dos biodieseis e das amostras obtidas nos ensaios de extracção de ceras foi utilizado um GC Varian 3800 com detector FID, usando hélio como gás de arrasto com um fluxo de 2.2 ml/min e uma coluna capilar DB-1ht com 15m de comprimento, 0.32 mm de diâmetro interno e 0.1 μ m de espessura de filme. O programa de temperaturas da coluna foi o seguinte: temperatura inicial do forno de 80°C, rampa de 5°C/min até 200°C, seguidamente constante durante 1 minuto. A temperatura do injector e do detector foi mantida a 250 e 220°C, respectivamente. A injeção das amostras foi em "split" 20%, o volume de amostra injectada foi 0,4 μ l.

As amostra dos diferentes biodieseis a estudar foram colocadas em seringas de polipropileno com filtros de PTFE com porosidade de 0,2 μ m (Whatman UniPrep™ syringeless filters ^[28]) e deixadas a estabilizar num banho a temperatura constante por 24h, após as quais foi exercida pressão no topo da seringa de forma a obrigar a fase líquida a passar pelo filtro. Na figura 19 mostra-se uma sequência do procedimento experimental. Foram recolhidas amostras de cada uma das fases, sólida e líquida, e analisadas por GC-FID.



Figura 28 – Procedimento para a separação de fases no biodiesel a diferentes temperaturas.

A percentagem de cada um dos ésteres metílicos é calculada directamente a partir da área dos picos obtidos pela análise cromatográfica. A composição da fase líquida é obtida directamente a partir da análise cromatográfica. A composição da fase sólida tem que ser corrigida para a quantidade de líquido que fica retido no sólido durante a filtração. Esta correcção faz-se através de um balanço mássico em que se considera que os compostos insaturados não precipitam proposta por Coutinho e Ruffier-Meray ^[29]. Este balanço mássico permite obter também a fracção de ceras que precipitam.

A concentração de um determinado éster i na fase sólida é dada por

$$X_i^S = \frac{X_i^P - cX_i^L}{1 - c} \quad (1)$$

Onde, X_i é a fracção mássica do éster i e os sobrescritos S, P e L representam respectivamente a fase sólida (cristais), o precipitado (cristais mais o líquido presente) e a fase líquida (filtrado); e em que c é dado por

$$c = \frac{X_{c18:1}^P + X_{c18:2}^P}{X_{c18:1}^L + X_{c18:2}^L} \quad (2)$$

A fracção total de ésteres na solução inicial que solidificaram, α , é dada por

$$\alpha = \frac{X^{BD} + X^L}{X^S + X^L} \quad (3)$$

Onde X^{BD} se refere à concentração do biodiesel inicial. Os resultados obtidos para os biodieseis da Prio, Iberol, Jatropha e Soja estão representados na Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32 respectivamente. Para o biodiesel de Colza não foi possível fazer este estudo devido ao seu CP ser muito baixo. Para a Palma iniciaram-se alguns estudos que ainda se encontram incompletos.

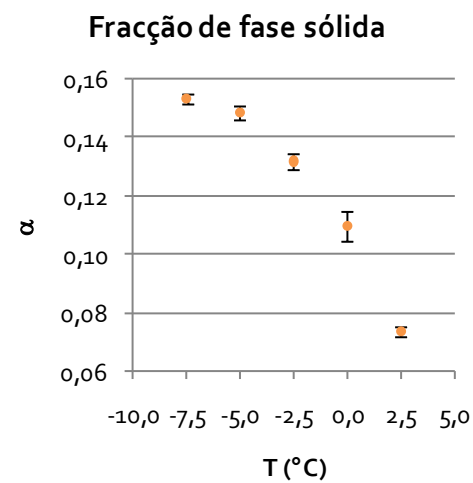
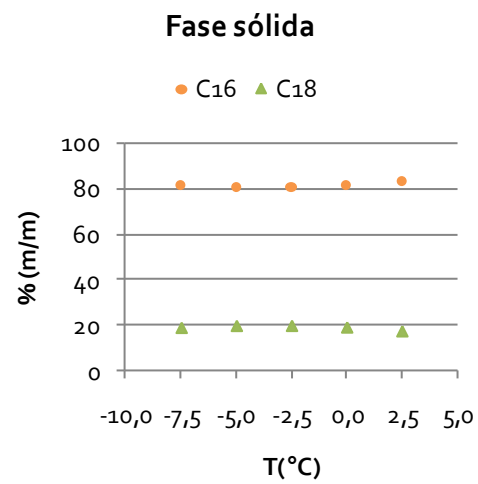
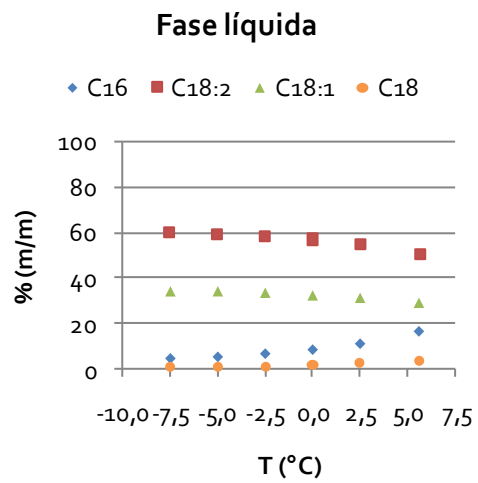


Figura 29 – Prio.

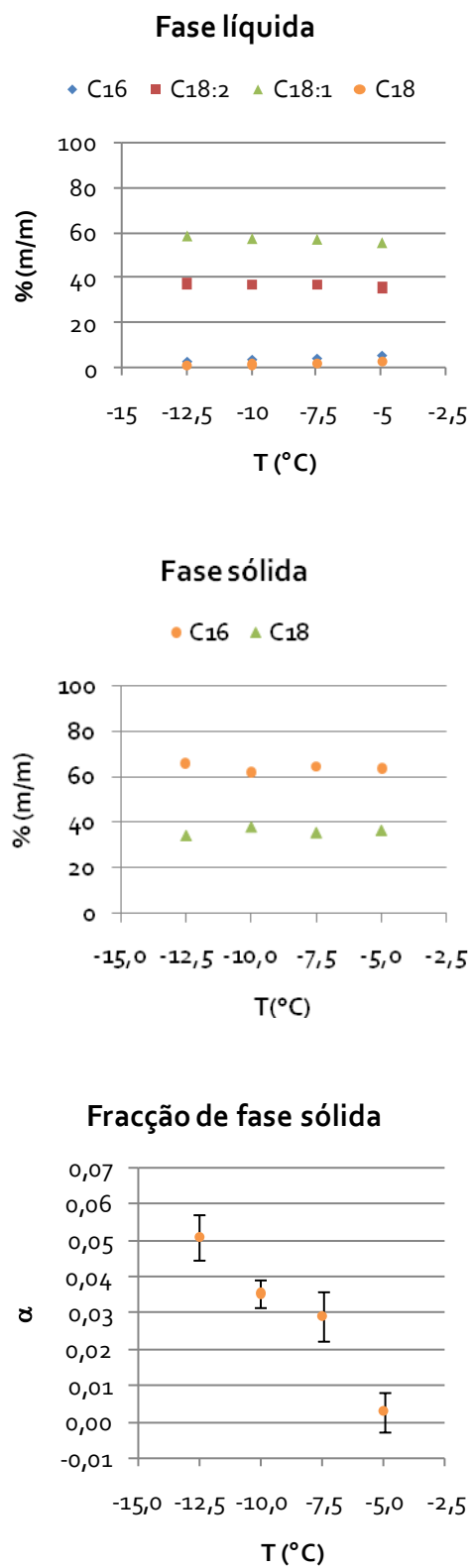


Figura 30 – Iberol.

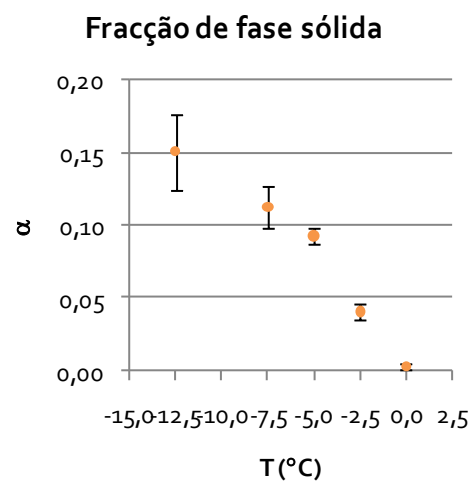
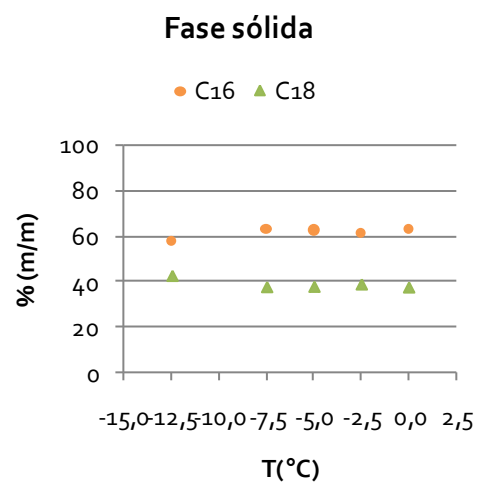
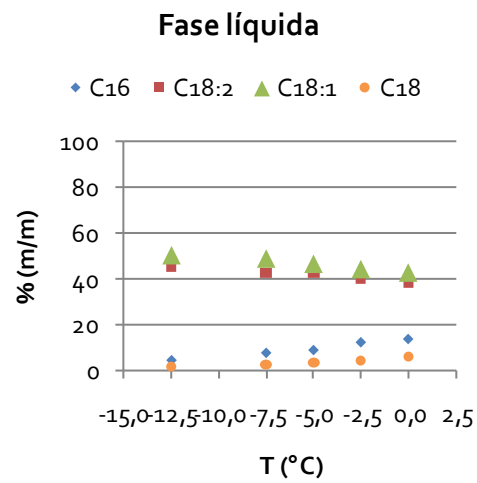


Figura 31 – Jatropha.

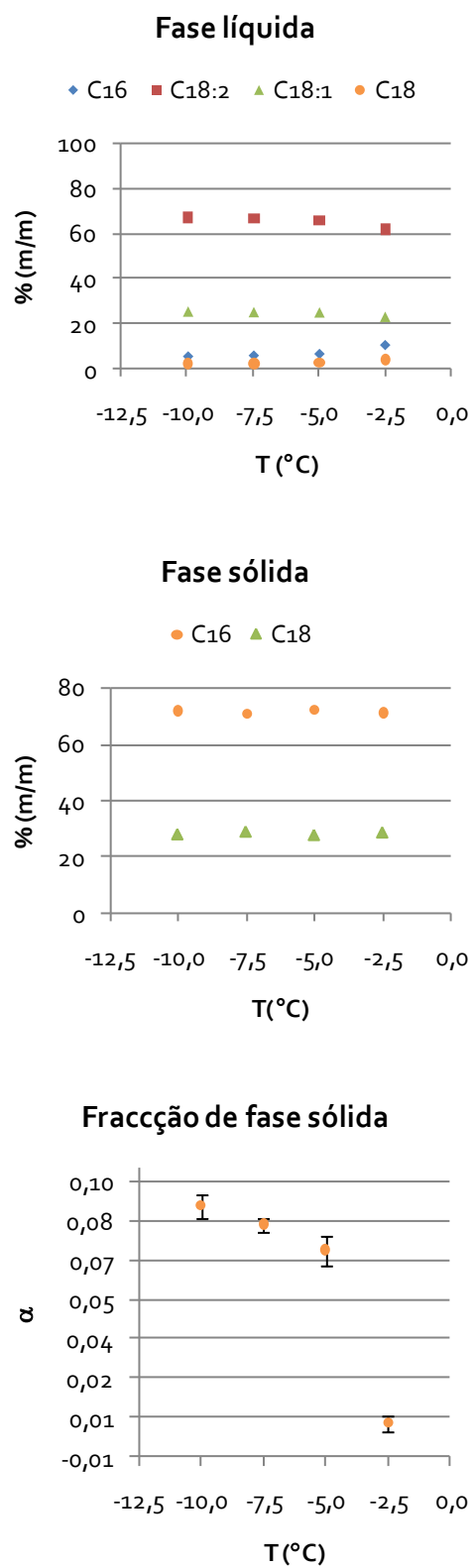


Figura 32 – Soja.

Este procedimento experimental para medir o equilíbrio sólido líquido abaixo do ponto de turvação, fornece-nos informação que se pode tornar útil na projecção de processo de separação de FAMEs saturados do biodiesel e reduzindo ao mesmo tempo os pontos de turvação destes biodieseis.

3.2.2. DSC

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma função de fluxo de calor com a temperatura para compostos que demonstrem transições térmicas como a fusão ou cristalização. Esta medição fornece informação qualitativa e quantitativa sobre propriedades químicas e físicas que envolvam processos endotérmicos e exotérmicos ^[30].

Nas medições de DSC foi utilizado Perkin Elmer Diamond DSC, onde se utilizaram cadinhos de alumínio hermeticamente fechados, um onde é colocada a amostra, previamente pesada, e outro para a referência. A quantidade de amostra de biodiesel colocada nos cadinhos foi pesada recorrendo a uma balança micro-analítica e variou entre os 5 e 15 mg. Os cadinhos são aquecidos simultaneamente a uma velocidade fixa, neste caso, a 2°C/min. A temperatura é constantemente monitorizada e as diferenças de temperatura (ΔT) que ocorram entre a amostra e a referência são registadas. Estas diferenças representam processos térmicos na amostra, como por exemplo uma cristalização ou fusão, que são apresentados ao operador como termogramas de fluxo de calor em função da temperatura (ou tempo). O programa a que as amostras foram submetidas foi o aquecimento de -70°C a 30°C a uma velocidade de 2°C/min. Os termogramas obtidos estão representados na Figura 33.

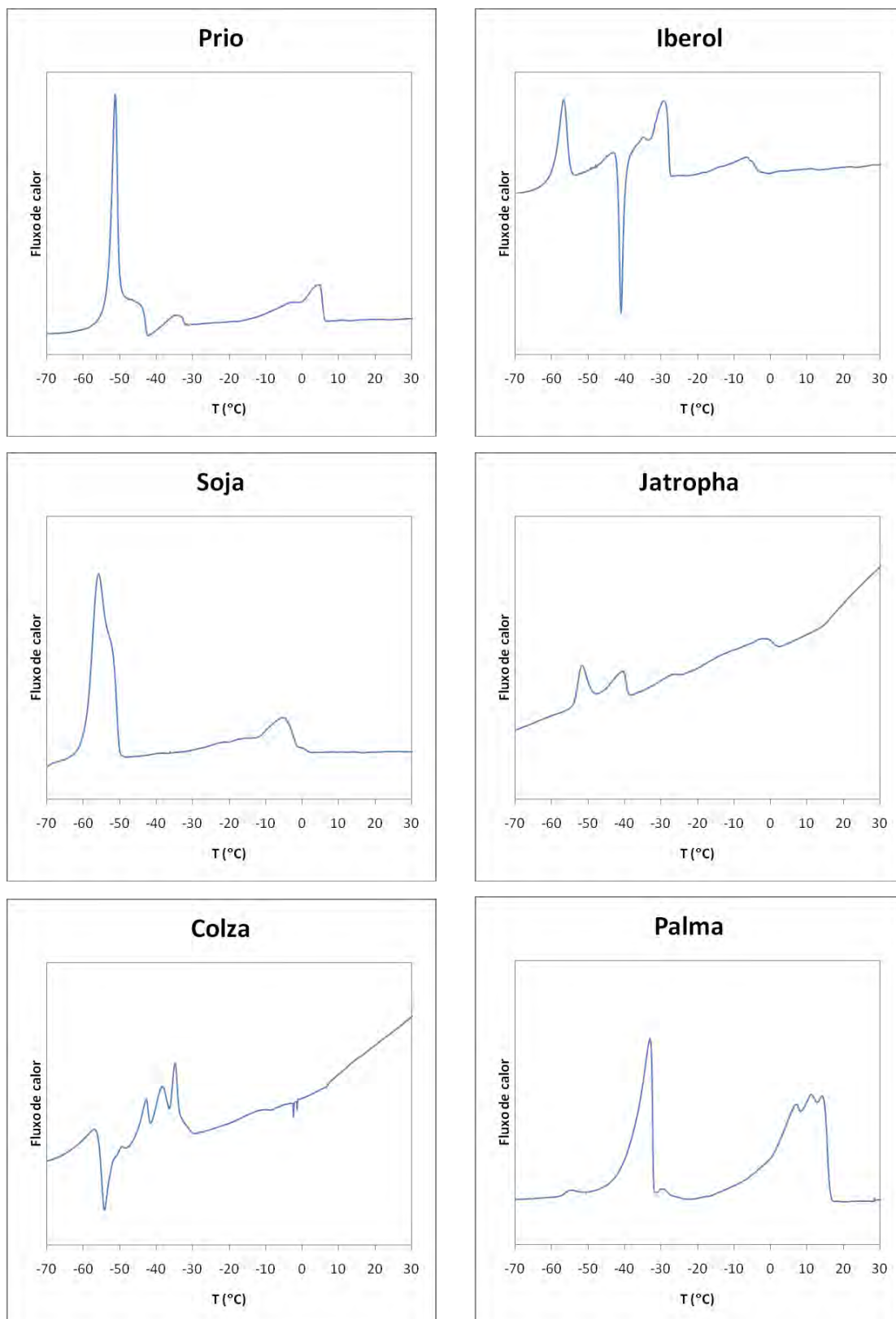


Figura 33 - Termogramas de DSC dos biodieseis.

A cristalinidade dos ésteres metílicos nos biodieseis depende do grau de insaturação na cadeia alquílica. Os termogramas apresentam dois picos de fusão, o pico que aparece por volta dos -60°C corresponde à fusão dos ésteres metílicos insaturados e que aparece pelos -10°C corresponde à fusão dos ésteres metílicos saturados. Entre estes dois picos de fusão existe um pico de cristalização entre dois, indicando a ocorrência de recristalização dos ésteres metílicos insaturados para um cristal com um ponto de fusão mais elevado para voltarem posteriormente a fundir a uma temperatura mais alta.

Integrando o pico de fusão dos ésteres metílicos saturados é possível obter informações semelhantes às obtidas por GC sobre a fracção de FAMES solidificados nos biodieseis (Figura 34).

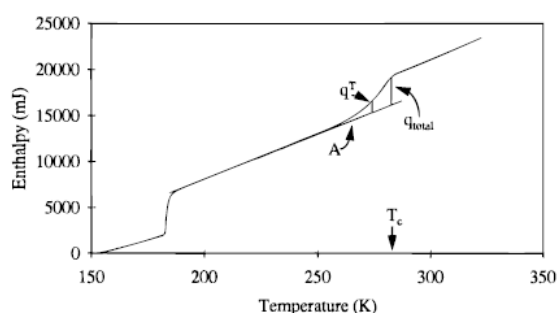


Figura 34 - Descrição do método para calcular a fracção de fase sólida a partir da curva de DSC.

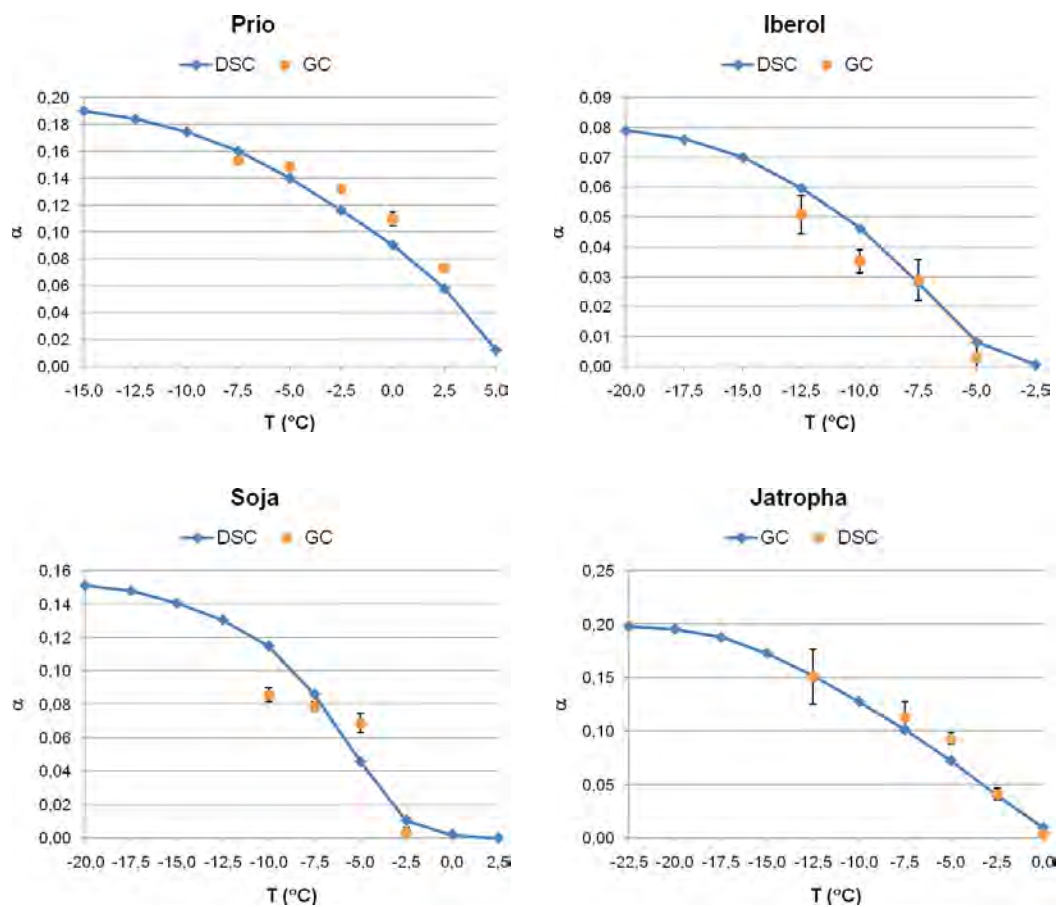


Figura 35 - Comparação resultados dos obtidos para fracção de fase sólida a partir da curva de DSC e de GC.

É possível observar pela comparação dos resultados obtidos do GC e DSC que estes são concordantes.

3.3. Diagramas de fase de ésteres de ácidos gordos

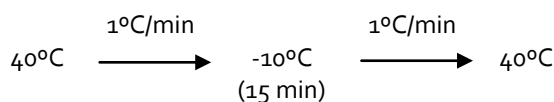
Os diagramas de fase de ácidos gordos são diagramas complexos tornando difícil a sua aplicação como materiais de mudança de fase ^[31]. Foram estudados sistemas binários de ésteres metílicos de ácidos gordos saturados com ésteres etílicos (Tabela 13) de forma a observar o seu comportamento. A possibilidade de tornar os ésteres metílicos em ésteres etílicos permite a descida da temperatura de fusão, tornando a aplicabilidade destes compostos mais vasta. A criação de sistemas binários ainda aumenta mais esta possibilidade.

Tabela 13 - Sistemas binários.

| Sistema | Composição |
|-----------|--|
| Sistema 1 | Palmitato de etilo + palmitato de metilo $C_{18}H_{36}O_2 + C_{17}H_{34}O_2$ |
| Sistema 2 | Palmitato de metilo + estearato de etilo $C_{17}H_{34}O_2 + C_{20}H_{40}O_2$ |

As amostras foram preparadas misturando-se quantidades conhecidas de reagentes com elevado grau de pureza (>98%). As pesagens foram efectuadas recorrendo a uma balança analítica e as amostras foram preparadas em diferentes concentrações com intervalos aproximados de 0,1 molar de forma a adquirir resultados para todas as regiões do diagrama de fases.

Nas medições de DSC foram utilizados cadinhos de alumínio hermeticamente fechados, um onde é colocada a amostra, previamente pesada, e outro para a referência. A quantidade de amostra colocada nos cadinhos foi pesada recorrendo a uma balança micro-analítica e variou entre os 2 e 5 mg. Os cadinhos são aquecidos simultaneamente a uma velocidade fixa, neste caso, a 1°C/min. O programa utilizado foi o seguinte,



Para construir o diagrama de fases, cada pico do termograma obtido foi relacionado com uma transição de fases que ocorreu no sistema. Para determinar o ponto eutético destas misturas, concentração à qual a cristalização ocorre à temperatura mais baixa, foram obtidas as temperaturas de fusão da mesma forma que em 3.2.

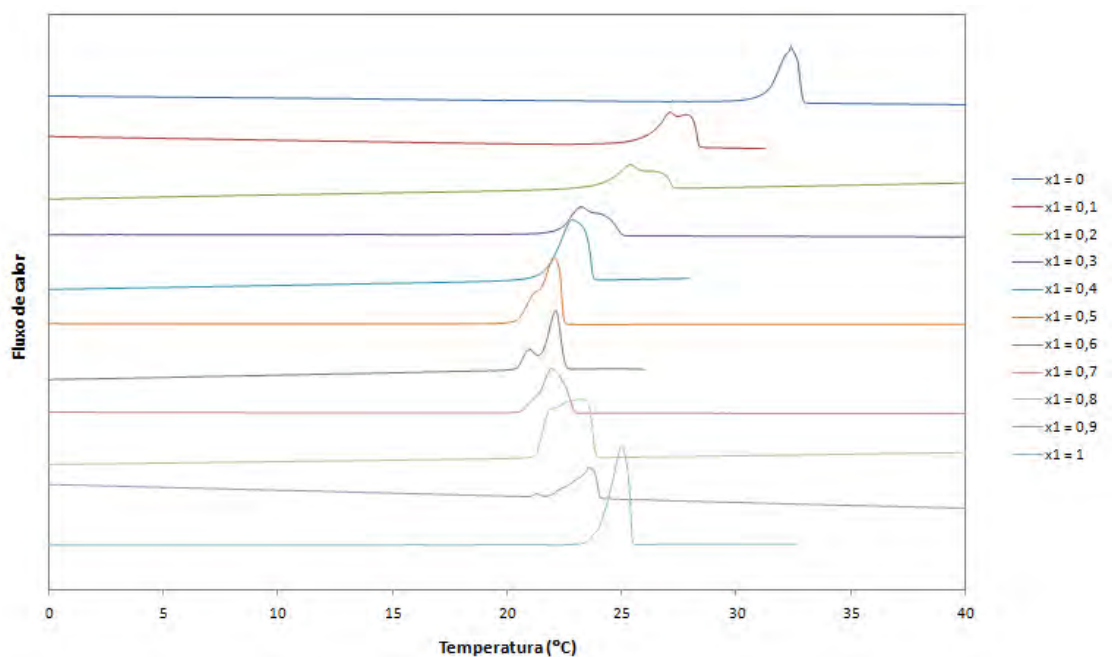
3.3.1. Palmitato de etilo + palmitato de metilo

Figura 36 – Termogramas de aquecimento do sistema palmitato de etilo (1) + palmitato de metilo (2).

Tabela 14 - Valores das entalpias de fusão, temperaturas de fusão em aquecimento e arrefecimento e largura dos picos obtidos por DSC para o sistema palmitato de etilo + palmitato de metilo.

| x_1 | $T_{\text{aquecimento}} (^{\circ}\text{C})$ | Largura do pico ($^{\circ}\text{C}$) | ΔH (J/g) | $T_{\text{arrefecimento}} (^{\circ}\text{C})$ | ΔT |
|-------|---|--|------------------|---|------------|
| 0 | 32,85 | 2,5 | 205,1034 | * | - |
| 0,1 | 28,38 | 4 | 187,4487 | 25,66 | 2,72 |
| 0,2 | 27,26 | 4 | 179,2197 | 23,89 | 3,37 |
| 0,3 | 25,08 | 7 | 167,9789 | 22,35 | 2,73 |
| 0,4 | 23,79 | 4 | 170,6787 | 22,36 | 1,43 |
| 0,5 | 22,47 | 4 | 171,0487 | 21,85 | 0,62 |
| 0,6 | 22,50 | 2,5 | 169,334 | 21,85 | 0,65 |
| 0,7 | 22,95 | 2,8 | 169,4064 | 21,74 | 1,21 |
| 0,8 | 23,80 | 2,8 | 176,0105 | 21,44 | 2,36 |
| 0,9 | 24,20 | 3 | 184,4989 | 20,71 | 3,49 |
| 1 | 25,64 | 2,5 | 193,1275 | 20,21 | 5,43 |

* arrefecimento iniciado aos 30°C.

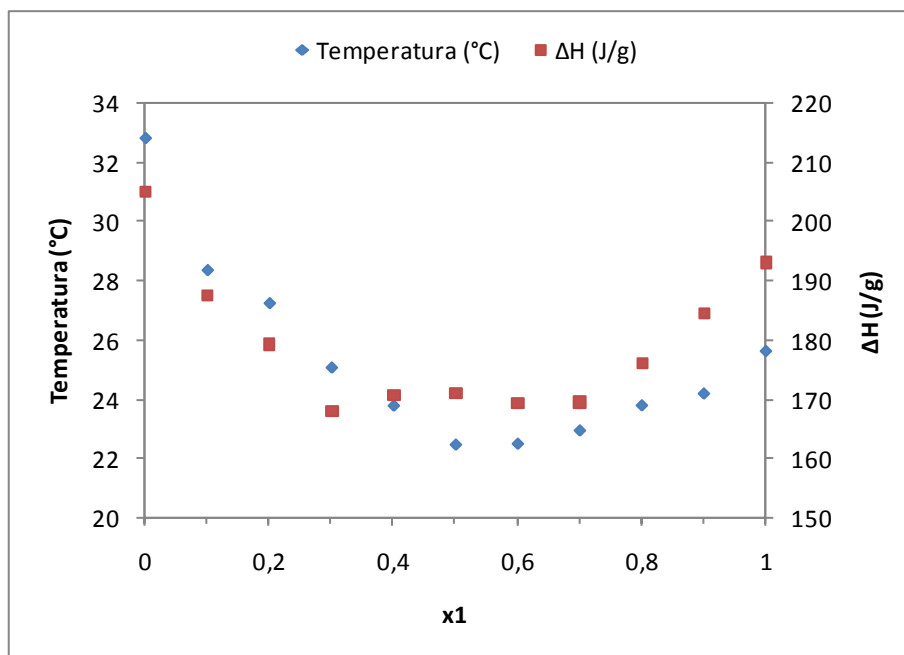


Figura 37- Gráfico das entalpias de fusão e das temperaturas de fusão obtidas por DSC para o sistema palmitato de etilo + palmitato de metilo em função da fracção molar.

Podemos observar que o ponto eutético para este caso deverá estar perto de 0,6 de fracção molar de palmitato de etilo, sendo este o valor de temperatura de fusão próximo de 22,5°C significativamente inferior ao valor de temperatura de fusão do palmitato de metilo, 32,85°C. Verificamos também que o pico tem aproximadamente a mesma largura, 2,5°C, o que significa que a sua fusão é igualmente rápida em comparação com o composto puro.

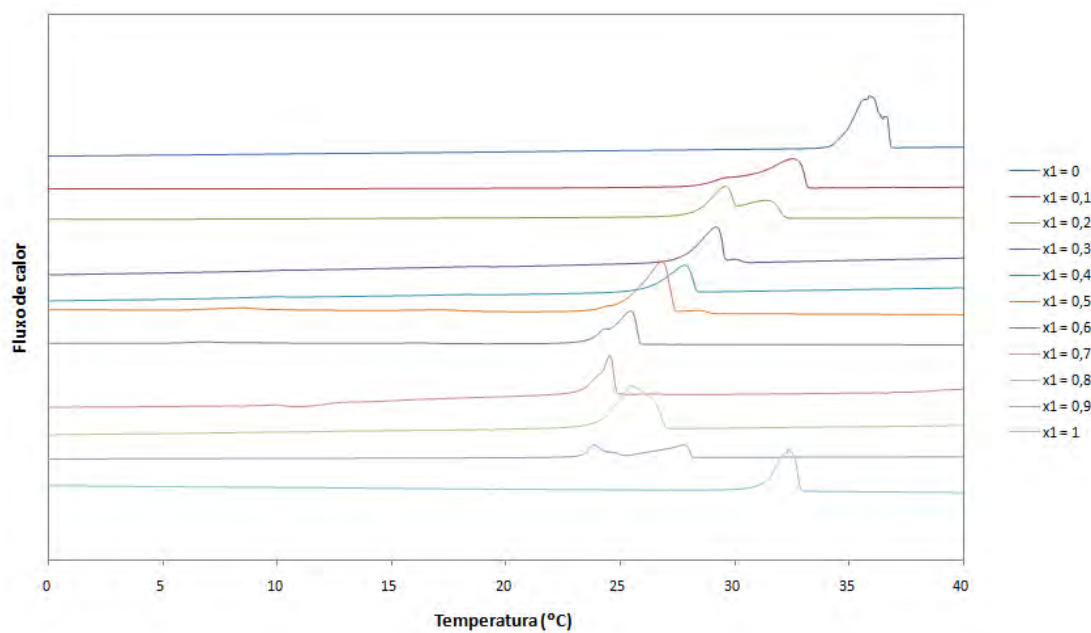
3.3.2. Palmitato de metilo + estearato de etilo

Figura 38 - Termogramas de aquecimento do sistema palmitato de metilo (1) + estearato de etilo (2).

Tabela 15 - Valores das entalpias de fusão, temperaturas de fusão em aquecimento e arrefecimento e largura dos picos obtidos por DSC para o sistema palmitato de metilo + estearato de etilo.

| x_1 | $T_{\text{aquecimento}} (^{\circ}\text{C})$ | Largura do pico ($^{\circ}\text{C}$) | ΔH (J/g) | $T_{\text{arrefecimento}} (^{\circ}\text{C})$ | ΔT |
|-------|---|--|------------------|---|------------|
| 0 | 36,85 | 3 | 197,4306 | * | - |
| 0,1 | 33,2 | 5 | 177,7068 | 31,1 | 2,1 |
| 0,2 | 32,2 | 6 | 140,0277 | 30,6 | 1,4 |
| 0,3 | 30,5 | 5 | 127,9436 | 29,4 | 1,1 |
| 0,4 | 28,3 | 4 | 123,0087 | 28,2 | 0,1 |
| 0,5 | 27,4 | 6 | 107,7271 | 26,9 | 0,5 |
| 0,6 | 25,9 | 4 | 124,7382 | 25,9 | 0 |
| 0,7 | 25,3 | 3 | 132,7338 | 25,3 | 0 |
| 0,8 | 27 | 5 | 146,6887 | 24,8 | 2,2 |
| 0,9 | 28,2 | 6 | 178,0733 | 23,4 | 4,8 |
| 1 | 32,85 | 2,5 | 205,1034 | * | - |

* arrefecimento iniciado aos 30°C.

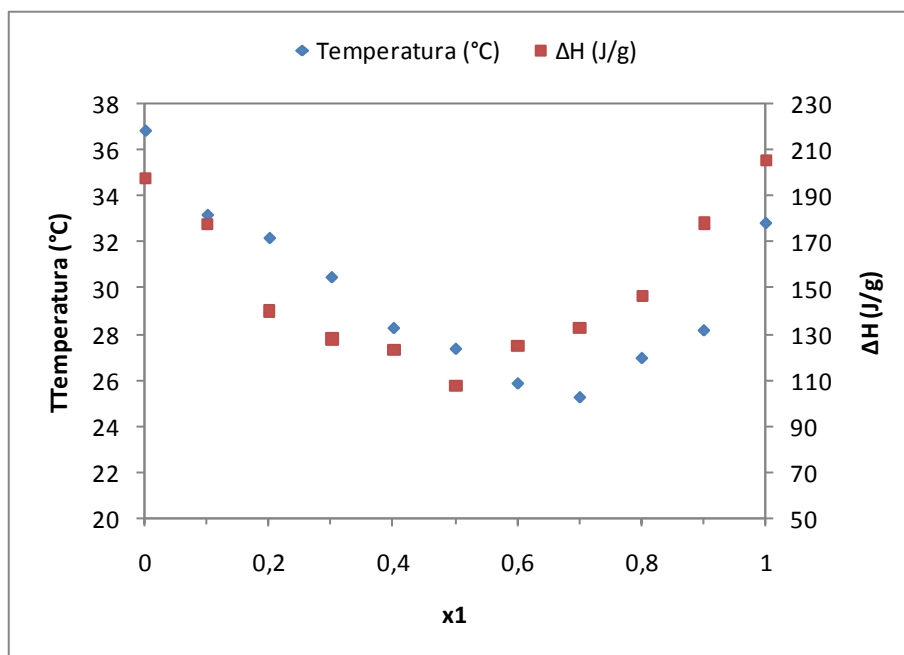


Figura 39 – Gráfico das entalpias de fusão e das temperaturas de fusão obtidas por DSC para o sistema palmitato de metilo + estearato de etilo em função da fracção molar.

Para o sistema palmitato de metilo + estearato de etilo podemos observar que o ponto eutético para este caso deverá estar perto de 0,7 de fracção molar de palmitato de metilo, para o qual a temperatura de fusão encontra-se próxima de 25,3°C significativamente inferior ao valor de temperatura de fusão do palmitato de metilo, 32,85°C. Verificamos também que o pico tem aproximadamente a mesma largura, 3°C, o que significa que a sua fusão é igualmente rápida em comparação com o composto puro.

É possível concluir que a utilização de misturas eutéticas torna-se muito útil pois permite alargar as temperaturas de fusão a que podem ser aplicadas, tornando possível a partir de SFAMEs e dos seus correspondentes ésteres etílicos obter uma grande variedade de pontos de fusão.

4. Conclusões finais e trabalho futuro

Os PCMs são efectivamente um bom método para reduzir a utilização de sistemas de climatização. Concluiu-se que o PCM compósito tem um efeito muito favorável na redução das amplitudes térmicas, na redução e atraso do pico de calor, e no atraso do arrefecimento depois do pôr-do-sol.

As técnicas de cromatografia gasosa e calorimetria diferencial de varrimento mostraram-se muito úteis para a melhor compreensão dos compostos, fornecendo informação relativa a temperaturas de fusão, entalpias de fusão e permitindo estudar a extracção de SFAMEs de vários biodieseis. Concluiu-se que a extracção de FAMEs saturados do biodiesel contribui para a redução do ponto de turvação dos mesmos, tornando-se importante na indústria de produção de biocombustíveis, mas também a possibilidade da criação de uma indústria paralela para o resgate desses mesmos ésteres saturados para aplicação como PCMs. Concluiu-se também que os sistemas binários de ésteres se tornam muito úteis na determinação da concentração ideal das misturas para o fabrico de PCM eutéticos. Estas misturas permitem uma maior aplicabilidade devido à maior variedade de temperaturas de fusão.

Como trabalho futuro seria interessante estudar o comportamento de fibras de celulose conjuntamente com o PCM no isolamento de edifícios. Assim como testar o comportamento dos SFAME. Testar outros sistemas binários de ésteres etílicos com metílicos, em particular a mistura estearato de metilo + estearato de etilo. Testar outros biodieseis de forma a perceber as suas composições e aplicabilidade.

5. Referências

- [1] DQA. [cited Maio 2009]; Available from: <http://www.dqa.pt/002.aspx?dqa=0:0:0:11:0:0:-1:0:0&ct=20>.
- [2] *Direcção Geral de Energia e Geologia*. [cited Maio 2009]; Available from: <http://www.dgge.pt/>.
- [3] *Intermediate Energy Infobook*. [cited Maio 2009]; Available from: <http://www.need.org/needpdf/Intermediate%20Energy%20Infobook.pdf>.
- [4] Eurostat. *Panorama of energy - Energy statistics to support EU policies and solutions*. [cited Maio 2009]; Available from: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/KS-GH-09-001/EN/KS-GH-09-001-EN.PDF.
- [5] *Secondary Energy Infobook*. [cited Maio 2009]; Available from: <http://www.need.org/needpdf/Secondary%20Energy%20Infobook.pdf>.
- [6] Sharma, S.D. and Sagara, K., *Latent heat storage materials and systems: A review. International Journal of Green Energy*, 2 **2005** 1-56.
- [7] Métivaud, V., Ventola, L., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A., and Mondieig, D., *Thermal insulation of buildings using phase change materials, in 6th Work Shop of Annex 17 and other Activities*. **June 2004**: Arvika, Sweden.
- [8] Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., and Buddhi, D., *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13 **2009** 318-345.
- [9] Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A.K., and Al-Hallaj, S., *A review on phase change energy storage: materials and applications. Energy Conversion and Management*, 45 **2004** 1597-1615.

- [10] Tyagi, V.V. and Buddhi, D., *PCM thermal storage in buildings: A state of art. Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11 **2007** 1146-1166.
- [11] Lane, G.A. *Solar heat storage: Latent heat material*. in *CRC Press*. **1986**. Boca Raton, Florida, USA.
- [12] Telkes, M. *Thermal storage for solar heating and cooling*. in *Proceedings of the workshop on solar energy storage sub systems for heating and cooling of buildings*. **1975**. Charlottesville, Virginia, USA.
- [13] Telkes, M. *Trombe wall with phase change storage material*. in *Proceedings of the 2nd national passive solar conference*. **1978**. Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- [14] Bourdeau, L.E. *Study of two passive solar systems containing phase change materials for thermal storage*. in *Proceedings of the 5th national passive solar conference*. **1980**. Amherst, Newark, USA.
- [15] Mehling, H., *Strategic Project "Innovative PCM-Technology" - results and future perspectives*, in *8th Expert Meeting and Workshop*. **2004**: Kizkalesi, Turkey.
- [16] Athienities, A. and Chen, Y., *The effect of solar radiation on dynamic thermal performance of floor heating systems*. *Solar Energy*, 3 **2000** 229-237.
- [17] Benard, C., Gobin, D., and Gutierrez, M., *Experimental results of a latent heat solar roof used for breeding chickens*. 4 **1981** 347-354.
- [18] Frank, B., *Sustainable Phase change material for space heating and cooling*. **2002**, Energy Center: University of South Australia.
- [19] Coutinho, J.A.P. and Neto, C.P., *Patente portuguesa PT103458 V*. Em publicação. **2006**

- [20] Stritih, U., *Heat transfer enhancement in latent heat thermal storage system for buildings. Energy and Buildings*, 35 **2003** 1097-1104.
- [21] *Wallmate*. [cited Maio 2009]; Available from: <http://building.dow.com/europe/pt/proddata/xps/wallmate.htm>.
- [22] *Wallmate CW-A e Styrofoam IB-A*. [cited Maio 2009]; Available from: <http://building.dow.com/europe/pt/insulate/thermal/walls/cwa-iba/>.
- [23] *Poliestireno Extrudido - Dow | Sotecnisol*. [cited Maio 2009]; Available from: <http://www.sotecnisol.pt/materiais/9/poliestireno-extrudido.php>.
- [24] Silva, S.P., Sabino, M.A., Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Boesel, L.F., and Reis, R.L., *Cork: properties, capabilities and applications. International Materials Reviews*, 50 **2005** 345-365.
- [25] *Corticeira Amorim*. Maio 2009 [cited; Available from: http://www.amorim.com/cor_glob_cortica.php.
- [26] Soldi, R.A., Oliveira, A.R.S., Ramos, L.P., and CesarOliveira, M.A.F., *Aditivo redutor dos pontos de fluidez e de névoa do biodiesel dos óleos de soja e de palma e de suas misturas com petrodiesel*, in *II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. **2007**: Brasília.
- [27] Lee, I., Johnson, L.A., and Hammond, E.G., *Reducing the crystallization temperature of biodiesel by winterizing methyl soyate. Journal of the American Oil Chemists Society*, 73 **1996** 631-636.
- [28] *Whatman UniPrep Syringeless Filters*. [cited Maio 2009]; Available from: <http://www.whatman.com/UniPrep.aspx>.

- [29] Coutinho, J.A.P. and Ruffier-Meray, V. *A new method for measuring solid-liquid equilibrium phase diagrams using calorimetry.* in *16th European Seminar of Applied Thermodynamics*. **1997**. Pont a Mousson, France: Elsevier Science Bv.
- [30] Foon, C.S., Liang, Y.C., Dian, N.L.H.M., and May, C.Y., *Crystallisation and Melting Behavior of Methyl Esters of Palm Oil.* *American Journal of Applied Sciences*, **3** **2006** 1859-1863.
- [31] Costa, M.C., Sardo, M., Rolemberg, M.P., Ribeiro-Claro, P., Meirelles, A.J.A., Coutinho, J.A.P., and Krähenbühl, M.A., *The complete solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms.* *Chemistry and Physics of Lipids*, In Press, Uncorrected Proof